

明 細 書

有機エレクトロルミネッセンス素子

5 技術分野

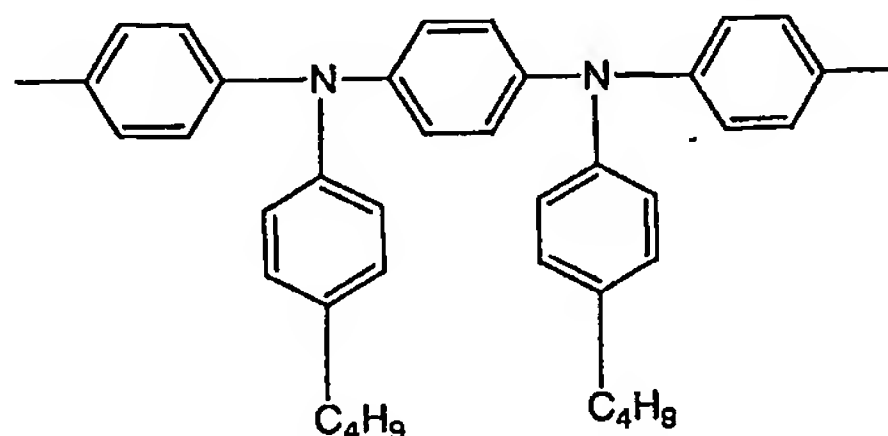
本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）は、発光層の発光材料として有機化合物を用いた発光素子の総称であり、例えば、発光層の発光材料として、高分子の
10 発光材料を用いた素子が知られている。

そして、何ら具体的な示唆はされていないものの、その素子の長寿命化策として、発光層と、陽極の間に、ポリアミン層を設けることが提案されている（月刊ディスプレイ '03 9月号 P10 （2003））。

しかしながら、ポリアミン層として、下記繰り返し単位からなる高分子化合物の層を用いた場合、素子寿命等の素子性能は、必ずしも十分なものではなかった。
15



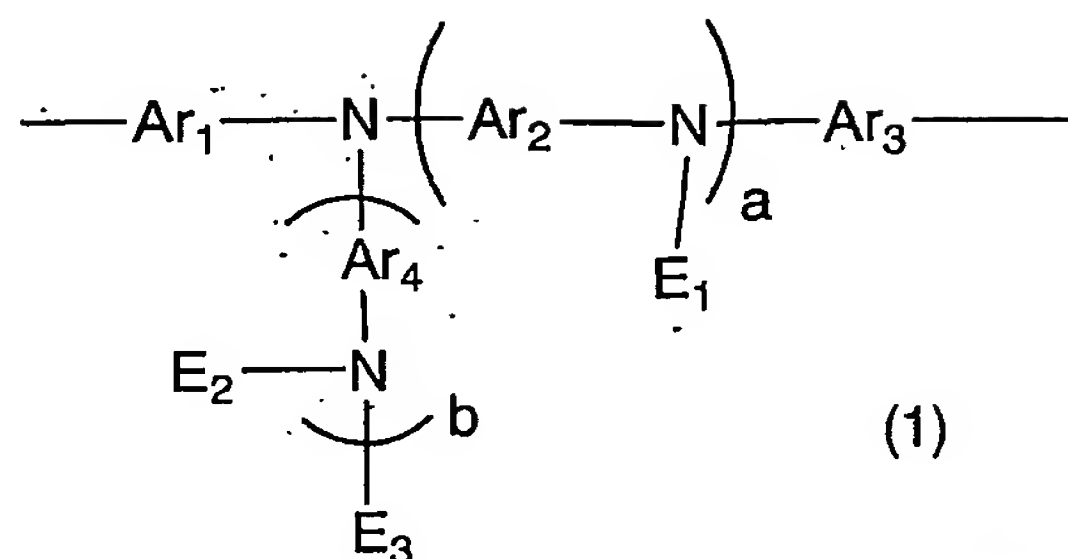
発明の開示

本発明の目的は、素子性能に優れる有機EL素子を提供することにある。

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、繰り返し単位として、下式
20 （1）で示されるような特定の構造を有する高分子化合物を含む層を、有機EL素子の発光層と陽極との間に設けることにより該有機EL素子が素子性能に優れることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発光層と該陽極との間に高分子化合物を含む層（L）を有し、該高分子化合物が下記式（1）で示
25 される繰り返し単位を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供

するものである。



式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。 E_1 、 E_2 および E_3 は、それぞれ独立に下記アリール基(A)または複素環基(B)を表す。 a および b はそれぞれ独立に0または1を表し、 $0 \leq a + b \leq 1$ である。

アリール基（A）：アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を3個以上有するアリール基。

複素環基（B）：アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリール
オキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールア
ルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ
15 基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基
およびハロゲン原子から選ばれる置換基を1個以上有し、かつ該置換基の数と複素環の
ヘテロ原子の数の和が3以上である1価の複素環基。

発明を実施するための最良の形態

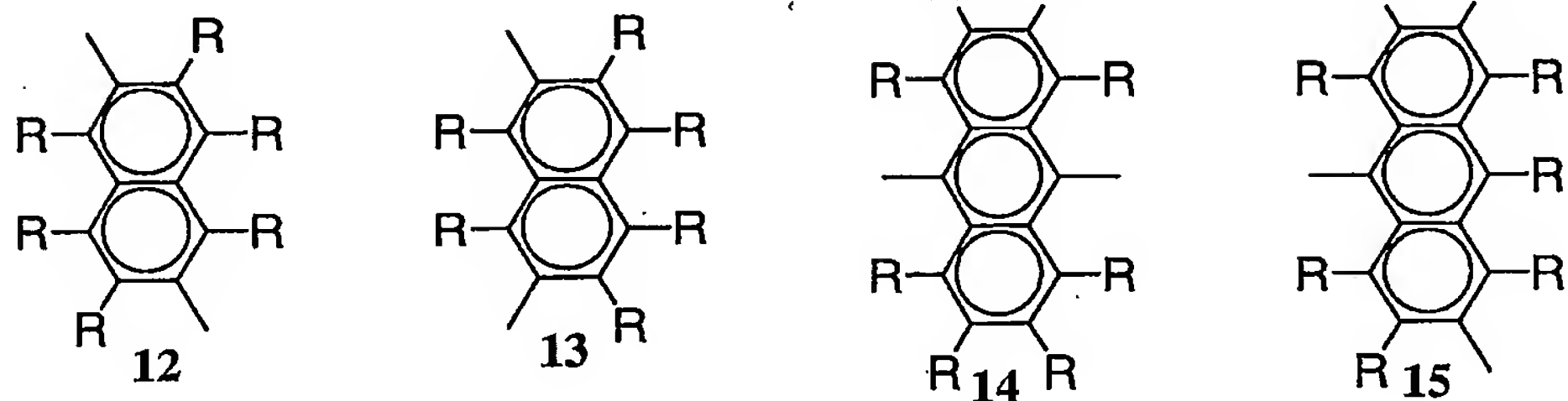
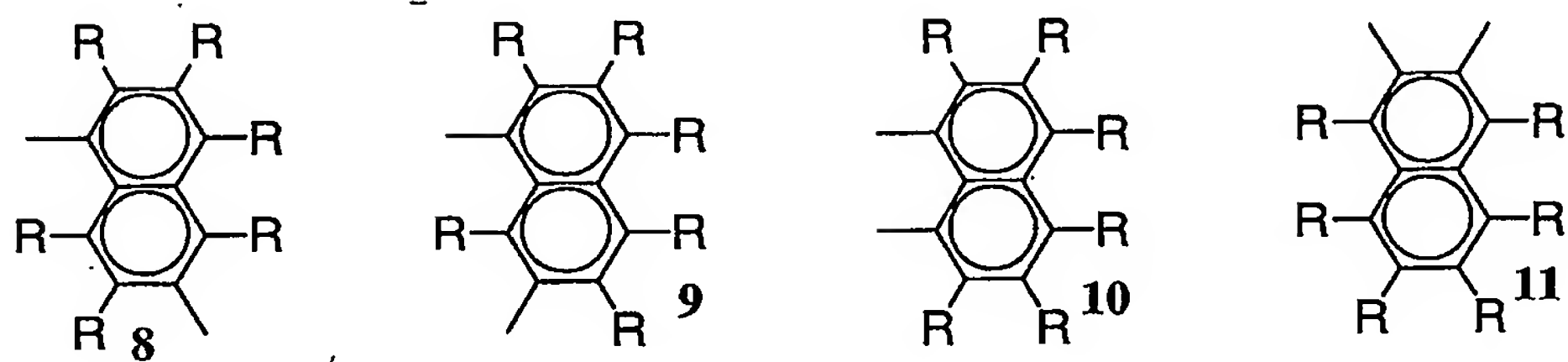
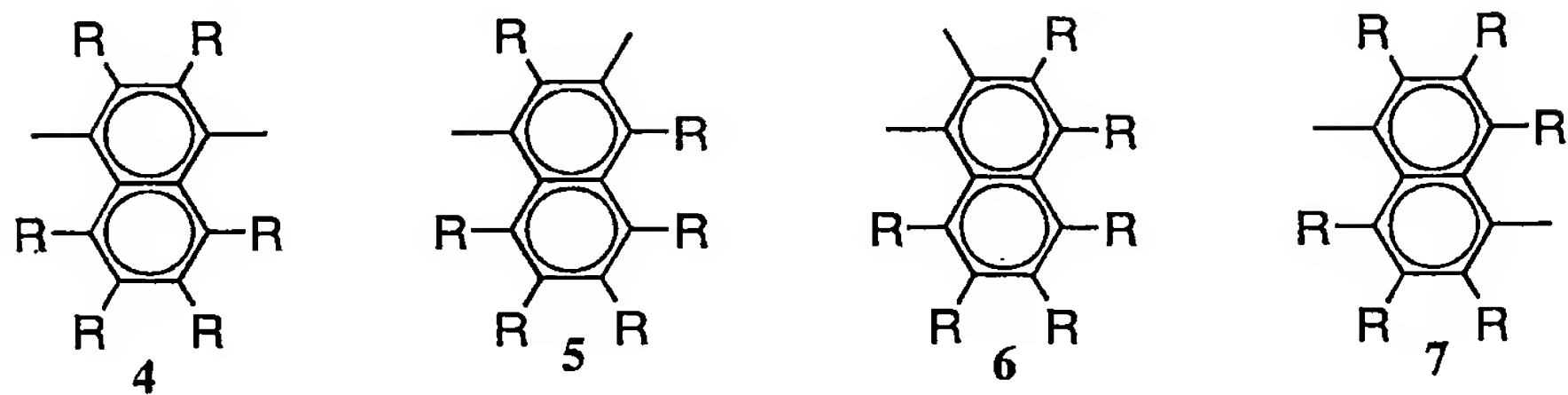
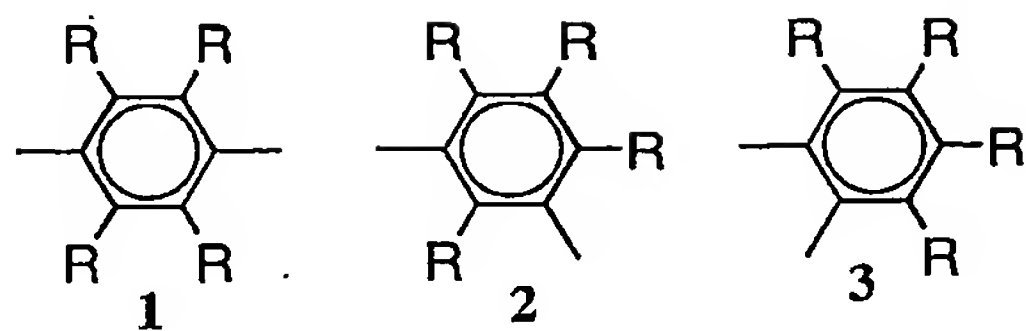
本発明の有機EL素子は、陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発
20 光層と該陽極との間に、高分子化合物を含む層（L）を有し、該高分子化合物が下記式
（1）で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする。層（L）は、該発光層に接し
ていることが好ましい。

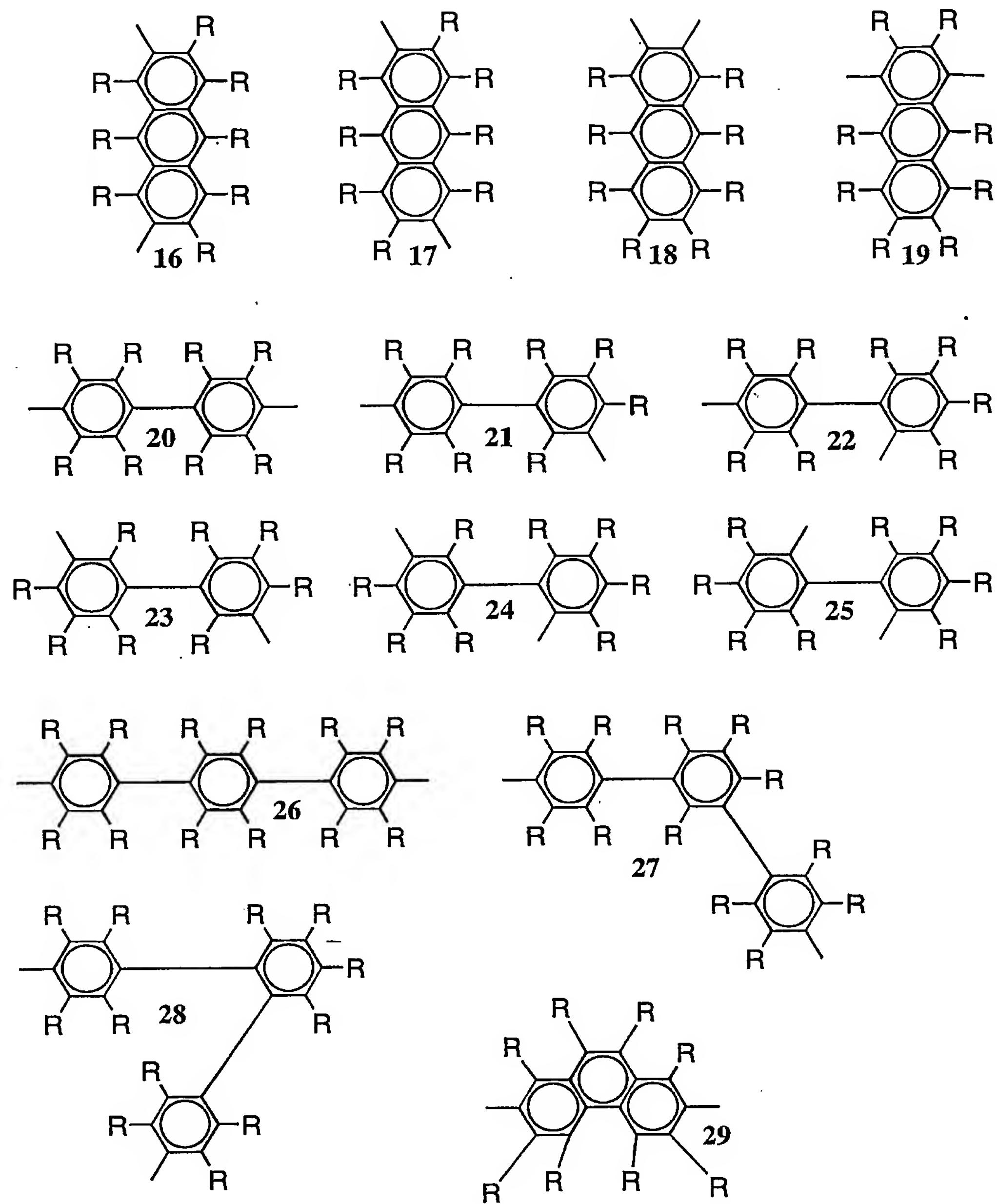
上記式 (1) で示される繰り返し単位において、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $A r_3$ および $A r_4$ は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。

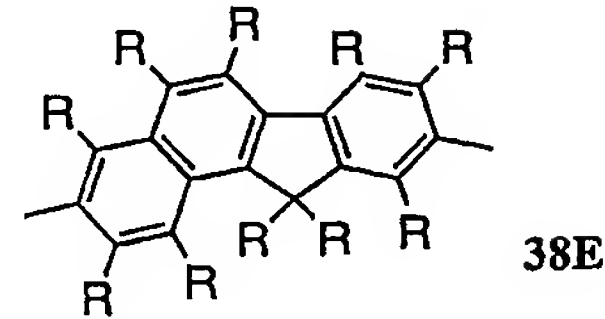
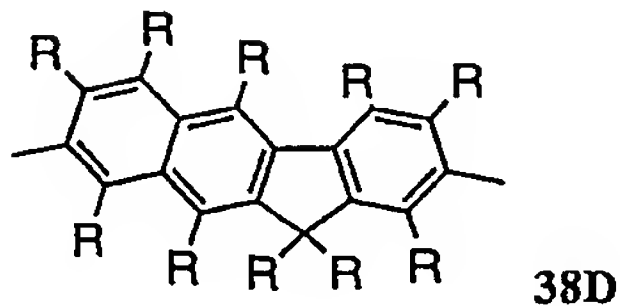
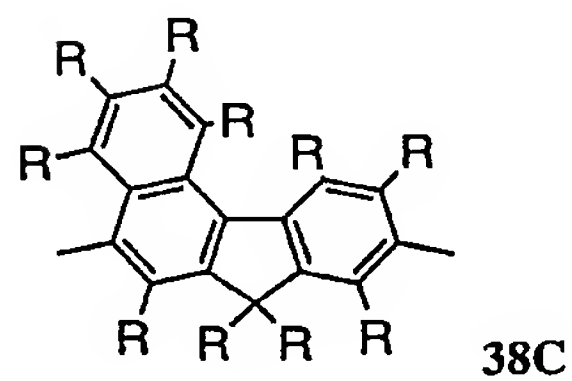
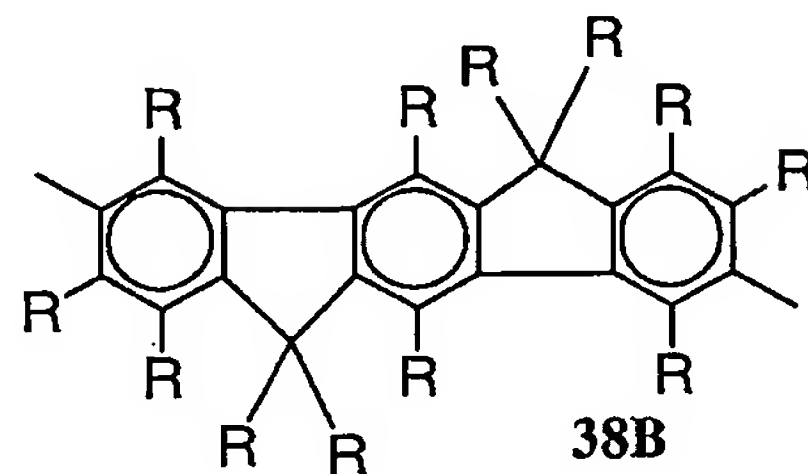
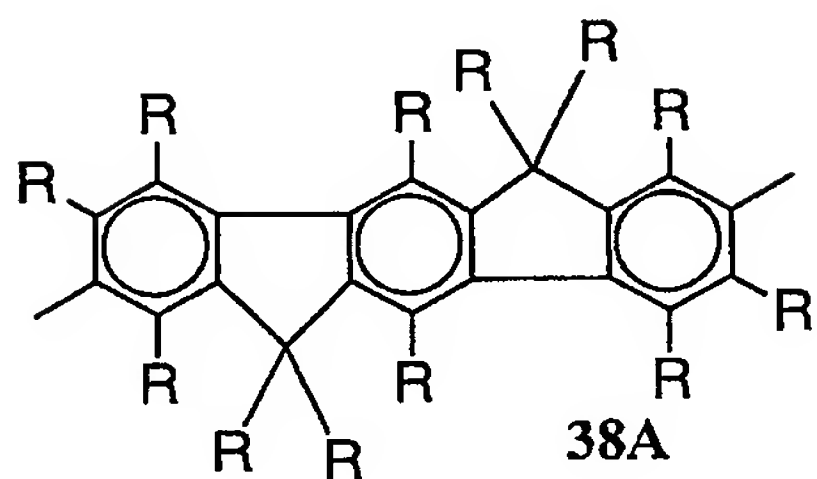
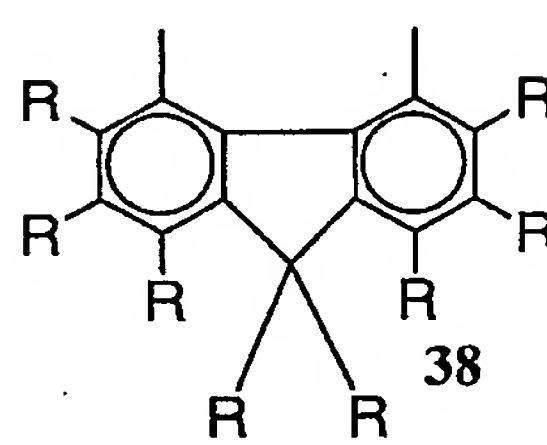
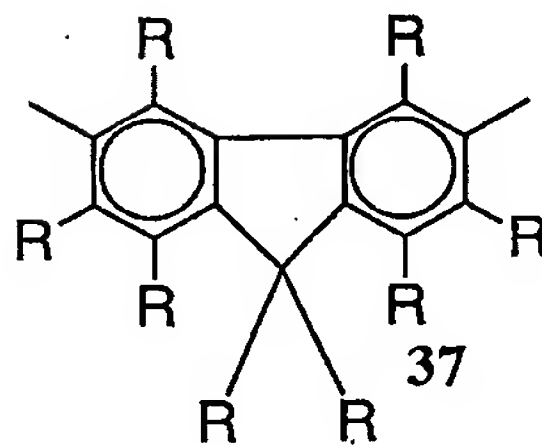
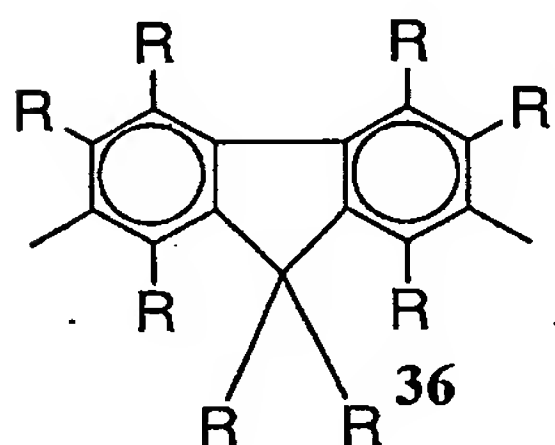
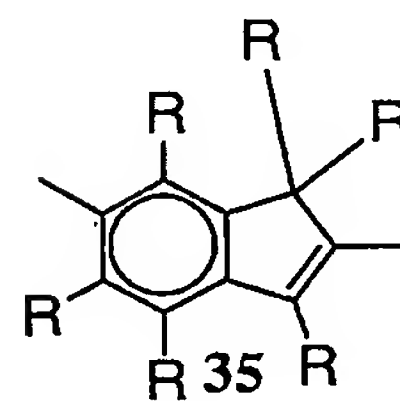
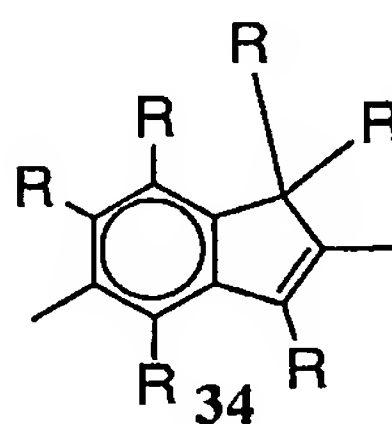
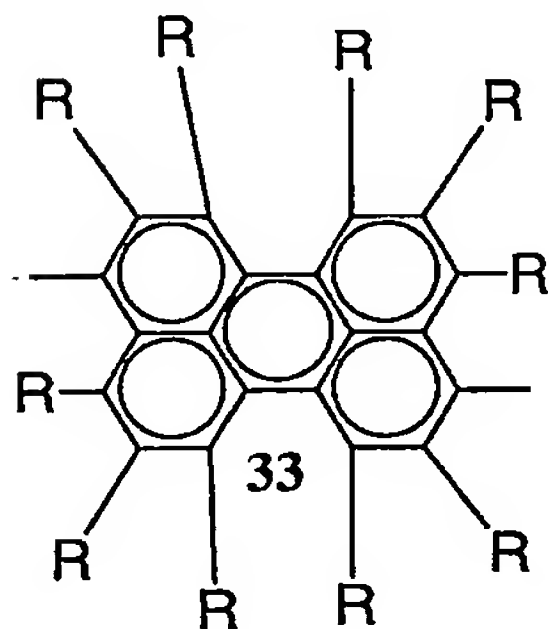
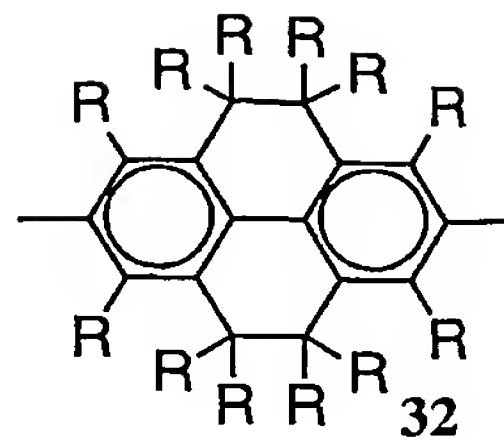
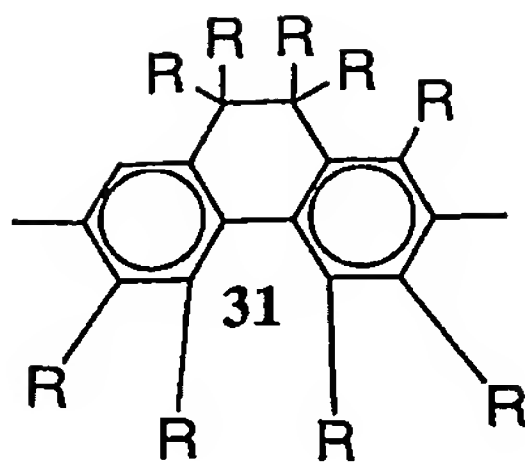
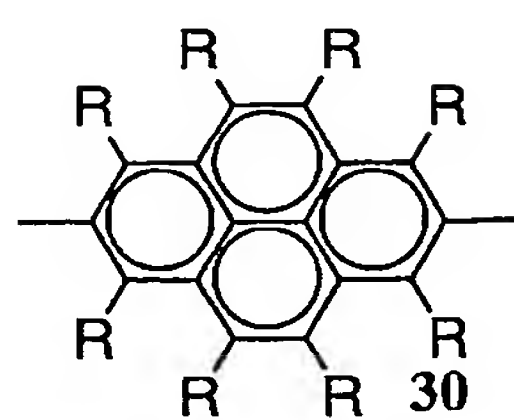
ここに、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、ベンゼン環または縮合環をもつもの、および独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基、重合可能な置換基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましい。

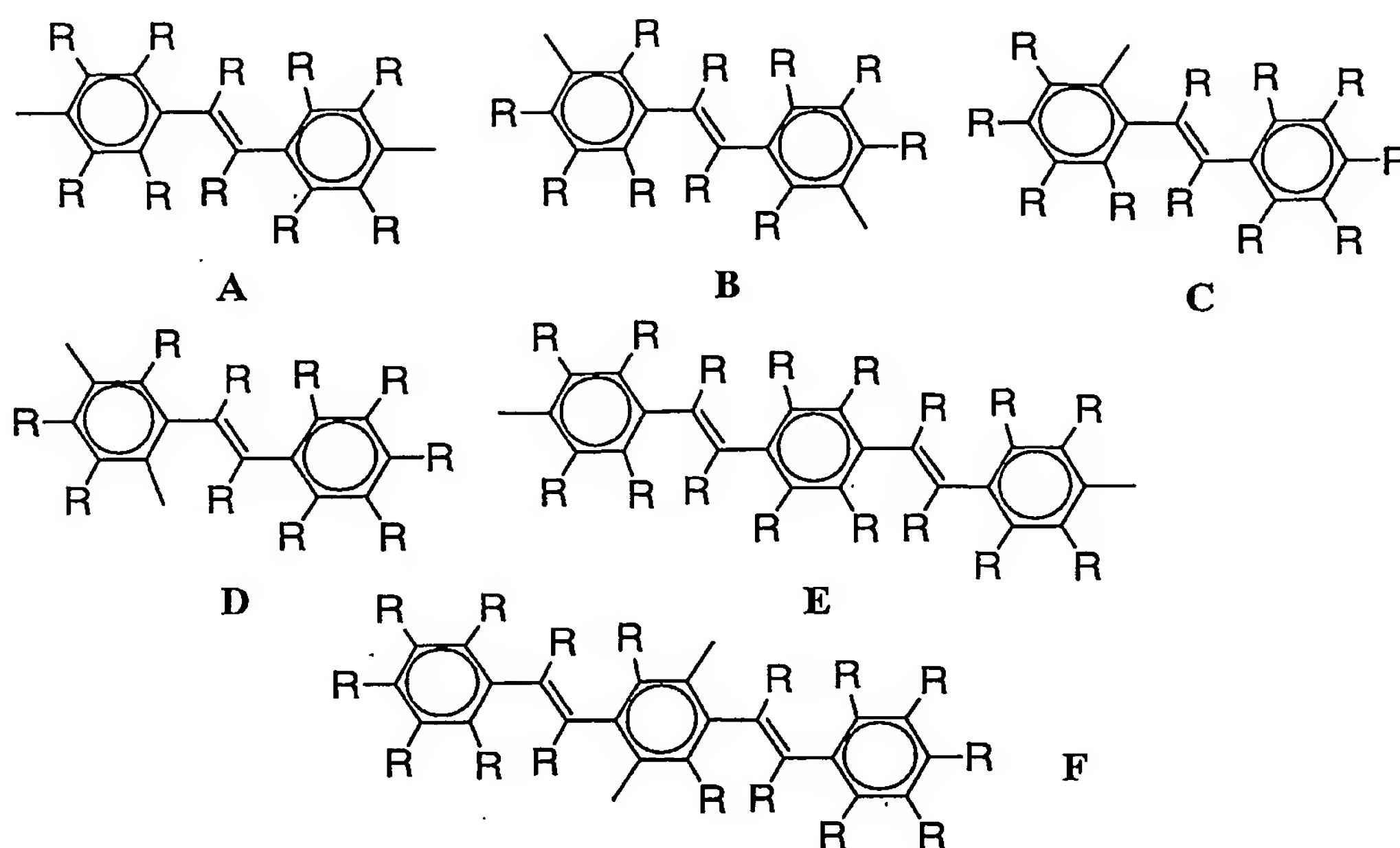
アリーレン基における置換基を除いた部分の炭素数は通常6～60程度であり、好ましくは6～20である。また、アリーレン基の置換基を含めた全炭素数は、通常6～100程度である。

アリーレン基としては、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレニジイル基（下図の式4～13）、アントラセニジイル基（下図の式14～19）、ビフェニルジイル基（下図の式20～25）、ターフェニルジイル基（下図の式26～28）、縮合環化合物基（下図の式29～35）、フルオレニジイル基（下図の式36～38）、インデノフルオレニジイル基（下図38A～38B）、インデノナフタレニジイル基（下図38C～38D）、スチルベンジイル基（下図の式A～D）、ジスチルベンジイル基（下図の式E、F）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニルジイル基、フルオレニジイル基、インデノナフタレニジイル基、スチルベンジイル基が好ましい。









本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、該基は置換基を有していてもよい。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基、重合可能な置換基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましい。2価の複素環基における置換基を除いた部分の炭素数は通常3～60程度である。また、2価の複素環基の置換基を含めた全炭素数は、通常3～100程度である。2価の複素環基の中では、2価の芳香族複素環基が好ましい。

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジン-ジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ピピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。

ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、硫黄、セレン、ホウ素などを含みフルオレン構造を有する基（下図の式79～93、G～I）。

ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、硫黄、セレン、ホウ素などを含みインデノフルオレン構造を有する基（下図の式J～O）。

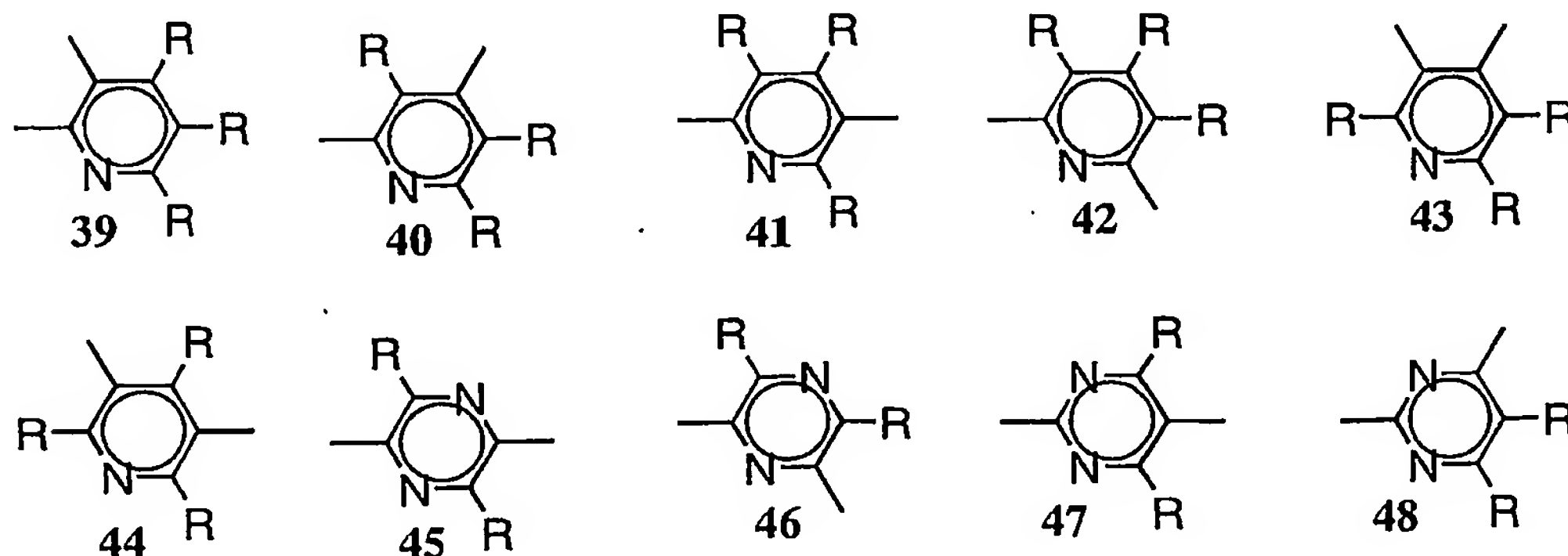
10 ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基：（下図の式94～98）。

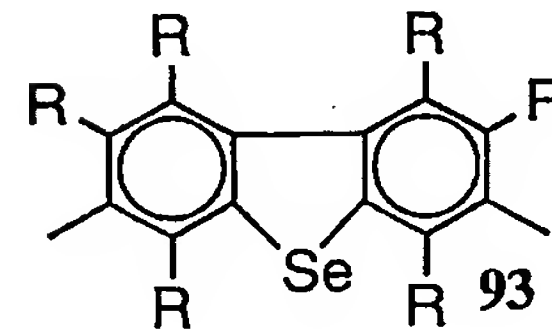
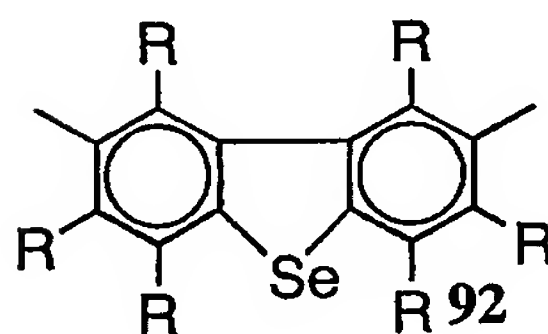
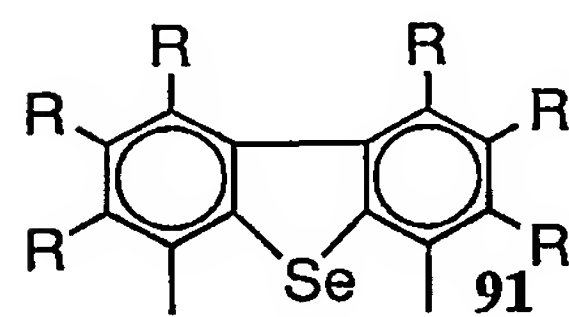
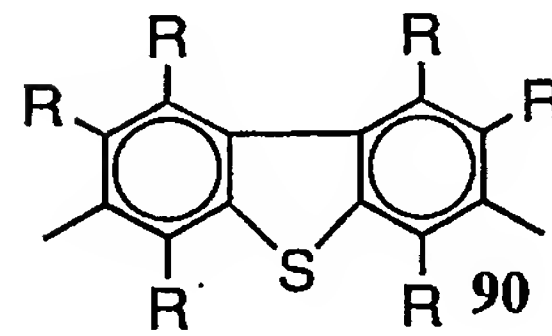
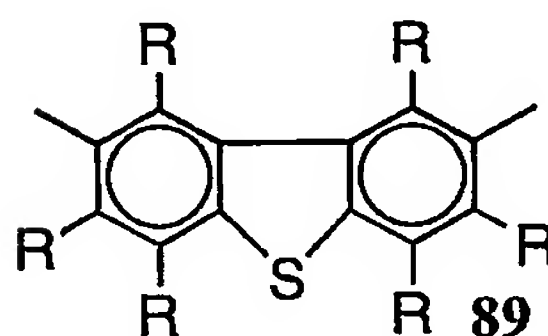
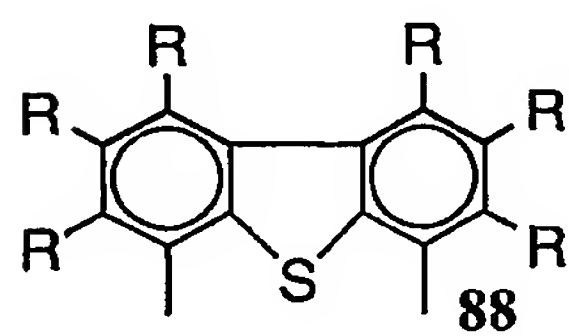
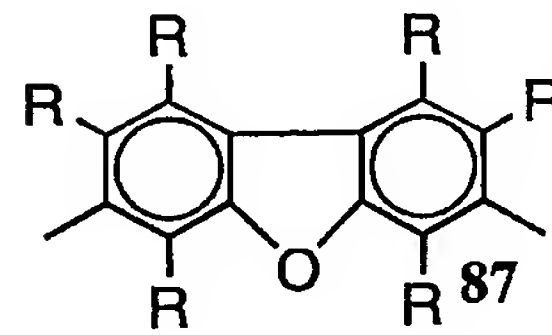
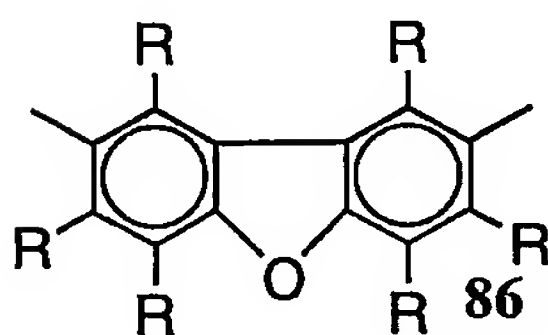
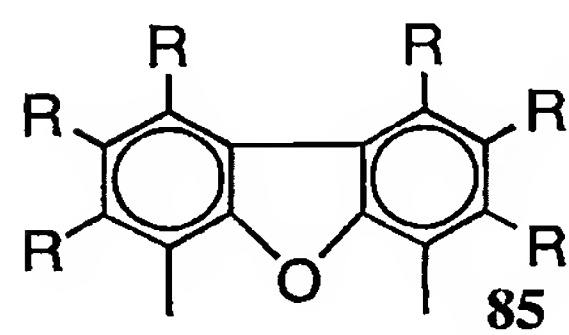
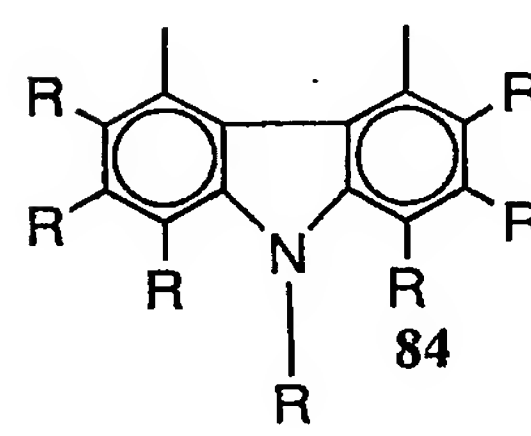
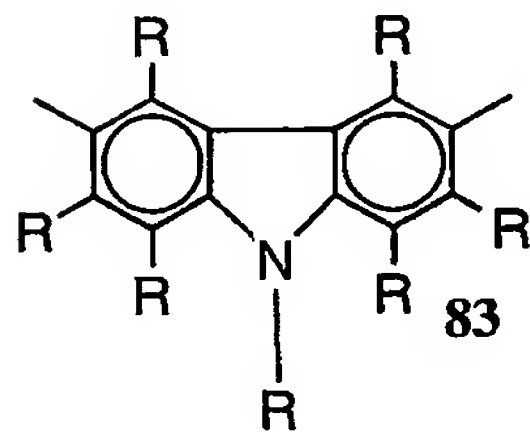
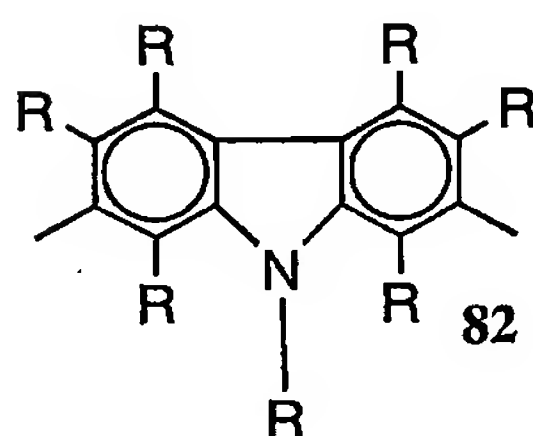
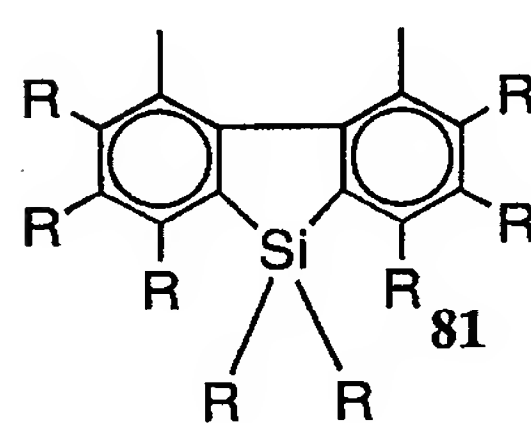
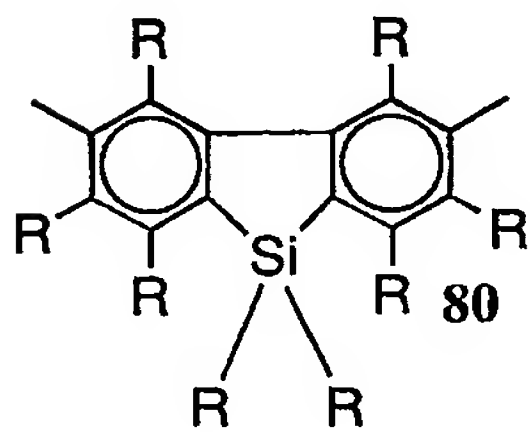
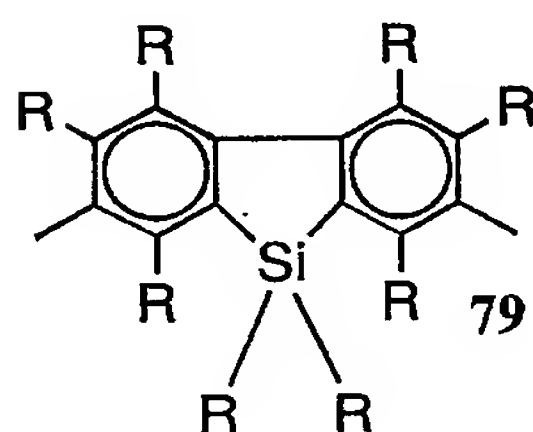
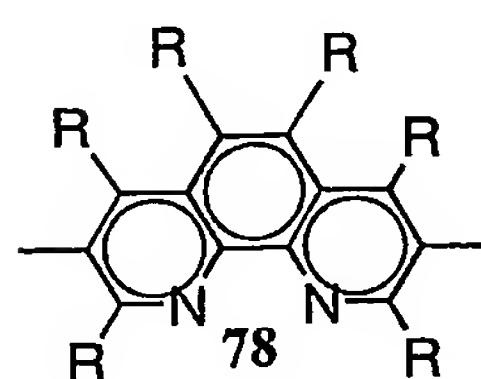
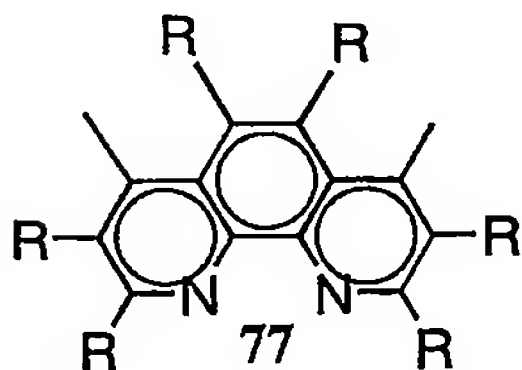
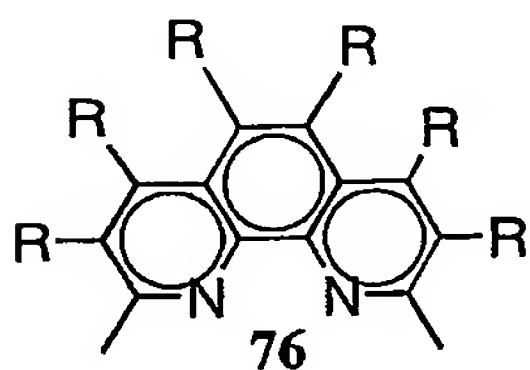
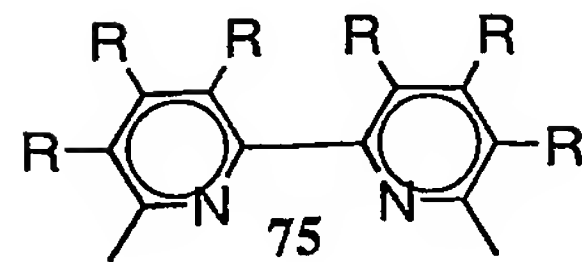
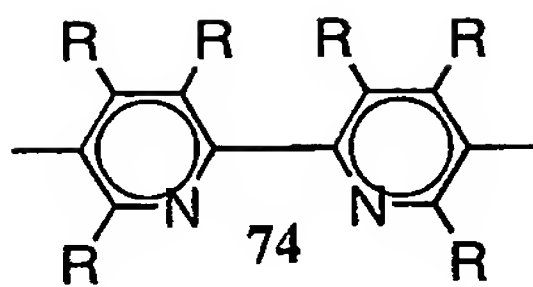
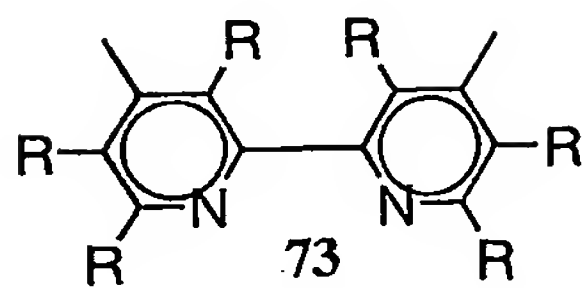
ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環基：（下図の式99～110）。

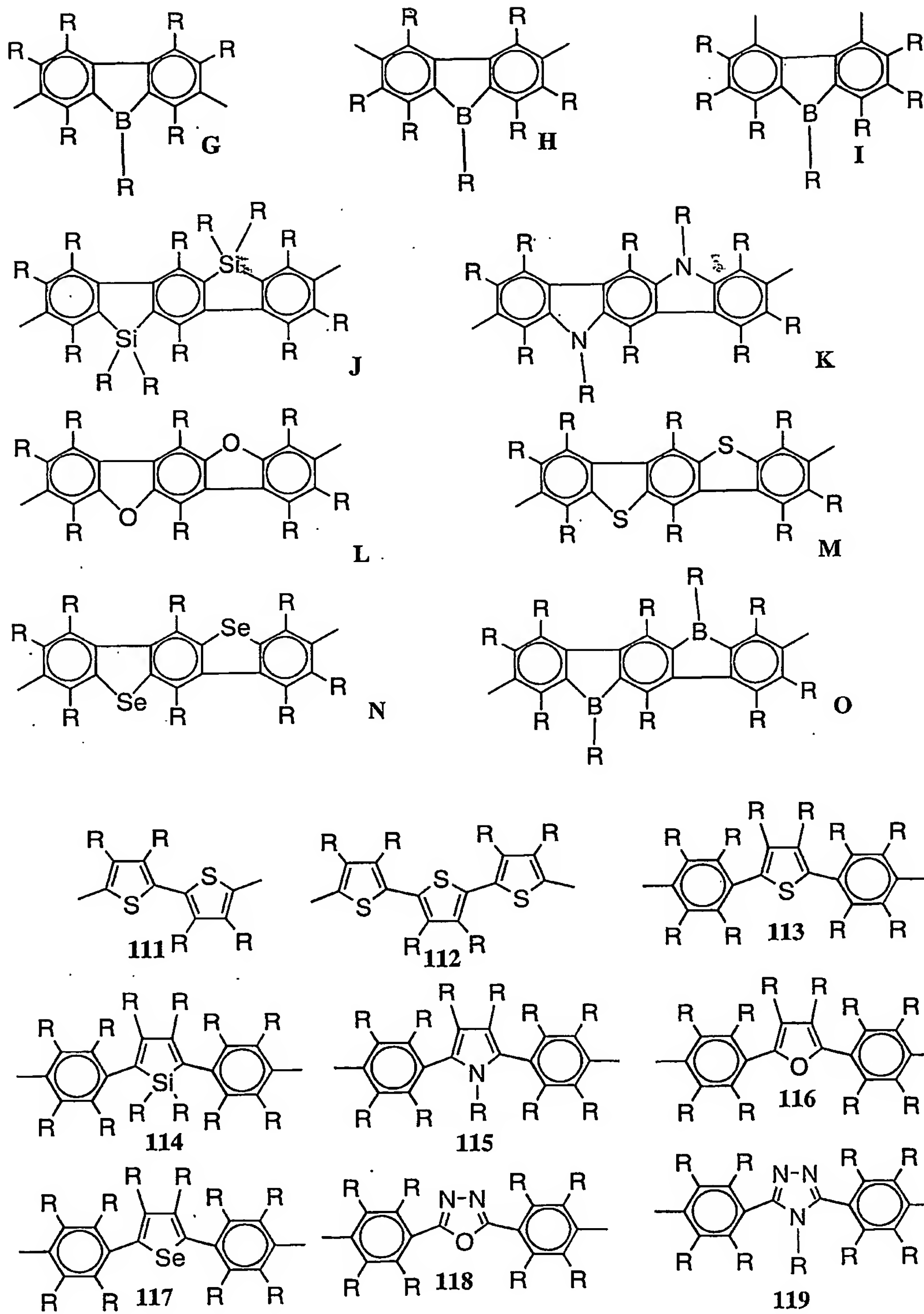
15 ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し2量体やオリゴマーになっている基：（下図の式111～112）。

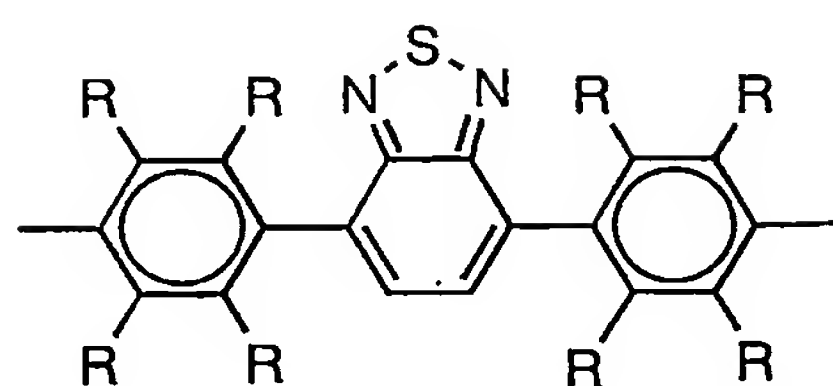
ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式113～119）。

20 ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む5員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基：（下図の式120～125）。

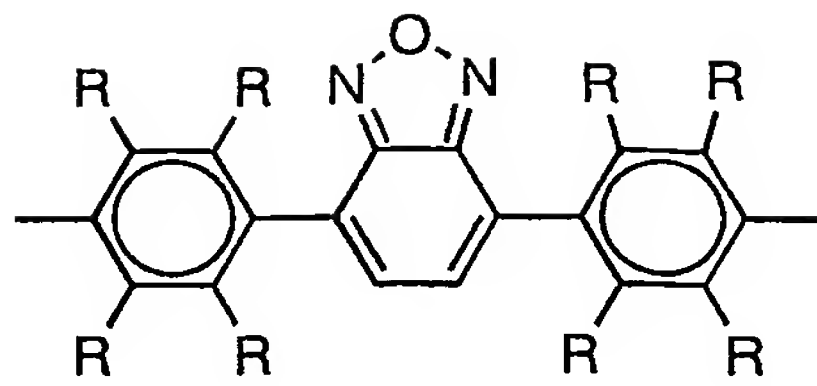




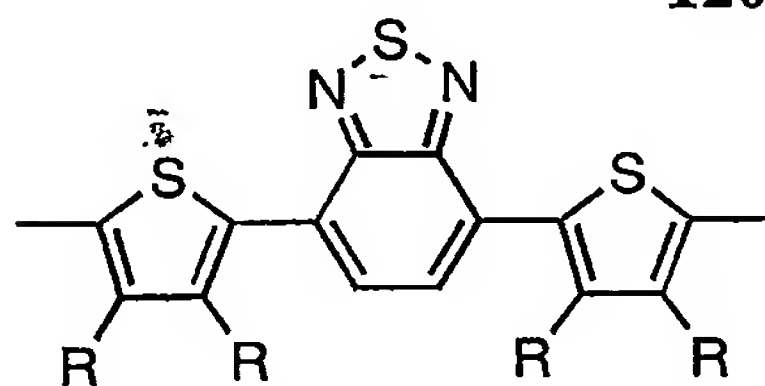




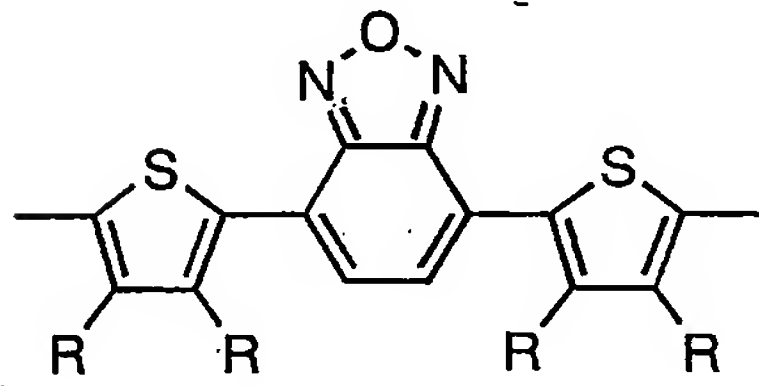
120



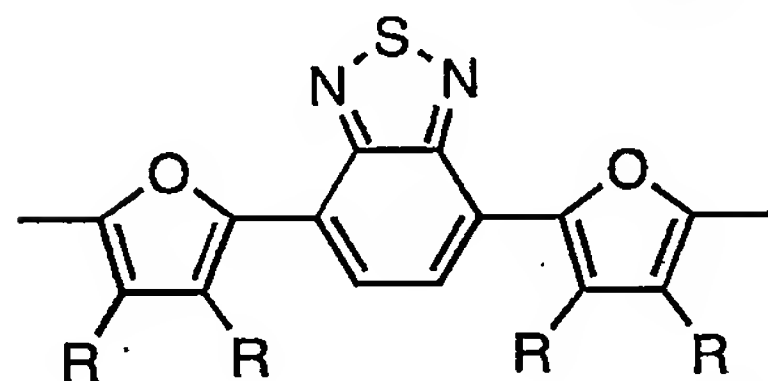
121



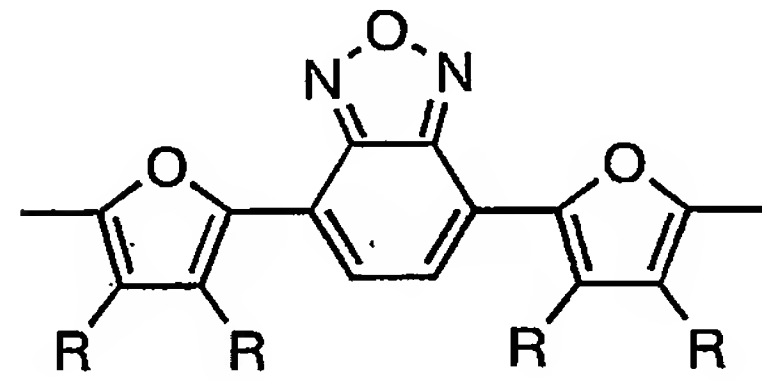
122



123



124



125

上記の式 1～125、G～O において、R はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、重合可能な置換基またはシアノ基を示す。

- 上記の例において、1つの構造式中に複数の R を有しているが、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、1つの構造式中の複数の R のうち少なくとも一つが水素原子以外であることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。また、1つの構造式中の R の 1 つ以上が環状または分岐のあるアルキル基を含む基であることが好ましい。複数の R が連結して環を形成していてもよい。

また、上記式において R がアルキル基を含む置換基においては、該アルキル基は直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場

合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁~C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示される。

さらに、アルキル基を含む基のアルキル基のメチル基やメチレン基がヘテロ原子や一つ以上のフッ素で置換されたメチル基やメチレン基で置き換えられていてもよい。それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

ここに、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常1~20程度であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常1~20程度であり、その具体的としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、その具体的例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、

i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオク

チルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

アリール基は、炭素数が通常6～60程度であり、その具体例としては、フェニル基
5、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。
以下も同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチ
ル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタ
フルオロフェニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アル
キルフェニル基が好ましい。ここに、アリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子
10 1個を除いた原子団である。芳香族炭化水素としては、ベンゼン環または縮合環をもつ
もの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレンなどの基を介し
て結合したものが含まれる。

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、i
-プロピルオキシ、ブトキシ、i-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシ
15 ルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキ
シルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリ
ルオキシなどが例示される。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルとして具体的には、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、
ブチル、i-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、
20 オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、3, 7-ジメチルオクチル、ラウリ
ルなどが例示される。

アリールオキシ基は、炭素数が通常6～60程度であり、その具体的例としては、フ
ェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1
-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが
25 例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ま
しい。

アリールチオ基は、炭素数が通常6～60程度であり、その具体例としては、フェニ
ルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、

1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基が好ましい。

アリールアルキル基は、炭素数が通常7～60程度であり、その具体例としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基などのフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

アリールアルコキシ基は、炭素数が通常7～60程度であり、その具体例としては、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルプロトキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプチロキシ基、フェニルオクチロキシ基などのフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

アリールアルキルチオ基は、炭素数が通常7～60程度であり、その具体例としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基が好ましい。

アリールアルケニル基は、炭素数が通常8～60程度であり、その具体例としては、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$

アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

アリールアルキニル基は、炭素数が通常8～60程度であり、その具体例としては、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。

置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1個の複素環基から選ばれる1個または2個の基で置換されたアミノ基があげられる。置換アミノ基は、炭素数が通常1～60程度であり、その具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、カルバゾイル基などが例示される。

置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基があげられる。置換シリル基は、炭素数が通常1～60程度であり、その具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3,7-ジメチルオクチル-ジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-*p*-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロピルオキシシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、などが例示される。

置換シリルオキシ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリルオキシ基があげられる。置換シリルオキシ基は、炭素数が通常1～60程度であり、その具体例としては、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリプロピルシリルオキシ基、トリ-*i*-プロピルシリルオキシ基、ジメチル-*i*-プロピルシリルオキシ基、ジエチル-*i*-プロピルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、ペンチルジメチルシリルオキシ基、ヘキシルジメチルシリルオキシ基、ヘプチルジメチルシリルオキシ基、オクチルジメチルシリルオキシ基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリルオキシ基、ノニルジメチルシリルオキシ基、デシルジメチルシリルオキシ基、3,7-ジメチルオクチル-ジメチルシリルオキシ基、ラウリルジメチルシリルオキシ基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$

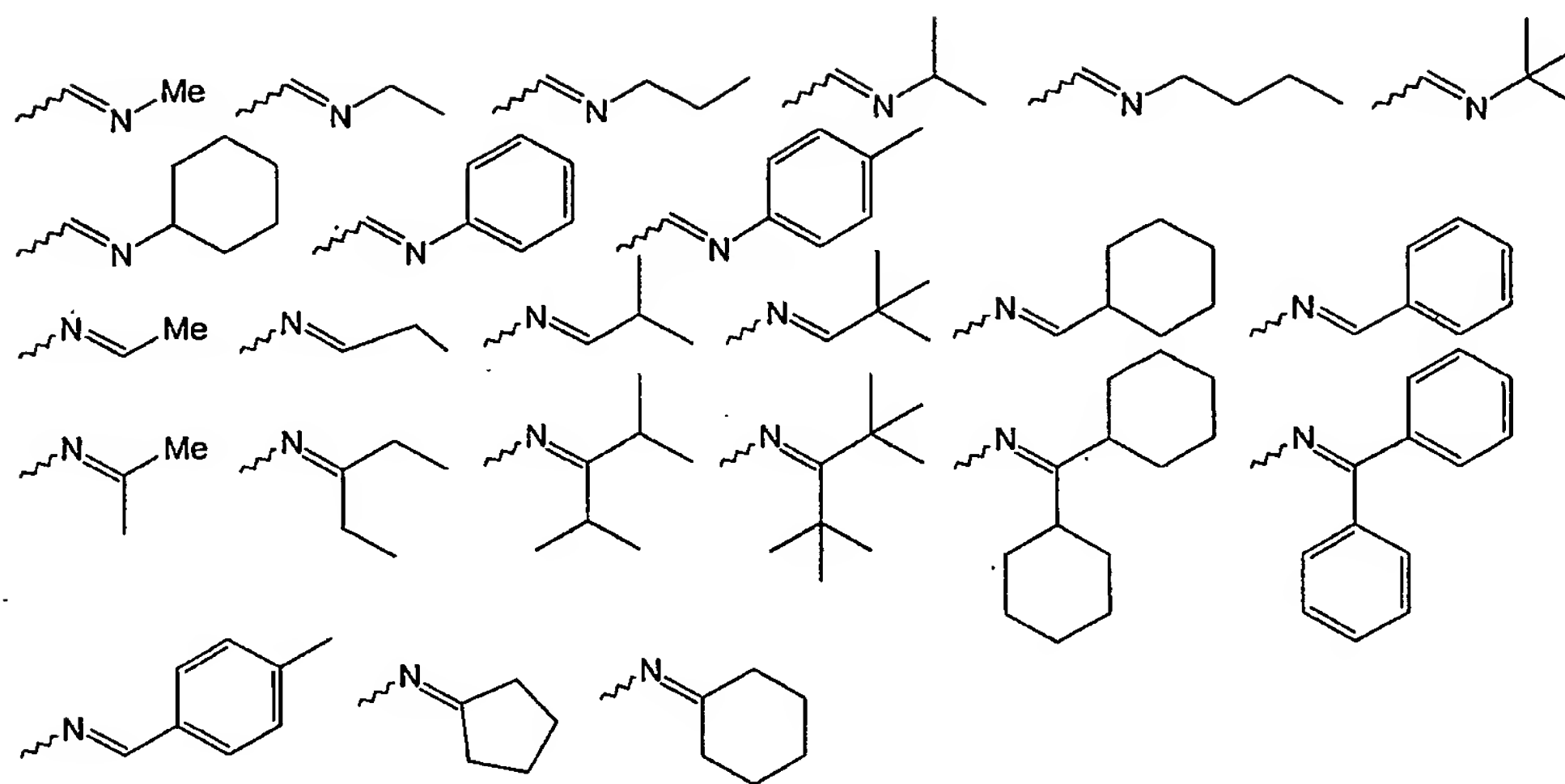
アルキルシリルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-p-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、t-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基、トリメトキシシリルオキシ基、トリエトキシシリルオキシ基、トリプロピルオキシシリルオキシ基、トリ-i-プロピルシリルオキシ基、ジメチル-i-プロピルシリルオキシ基、メチルジメトキシシリルオキシ基、エチルジメトキシシリルオキシ基、などが例示される。

10 ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

アシル基は、炭素数が通常2~20程度であり、その具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

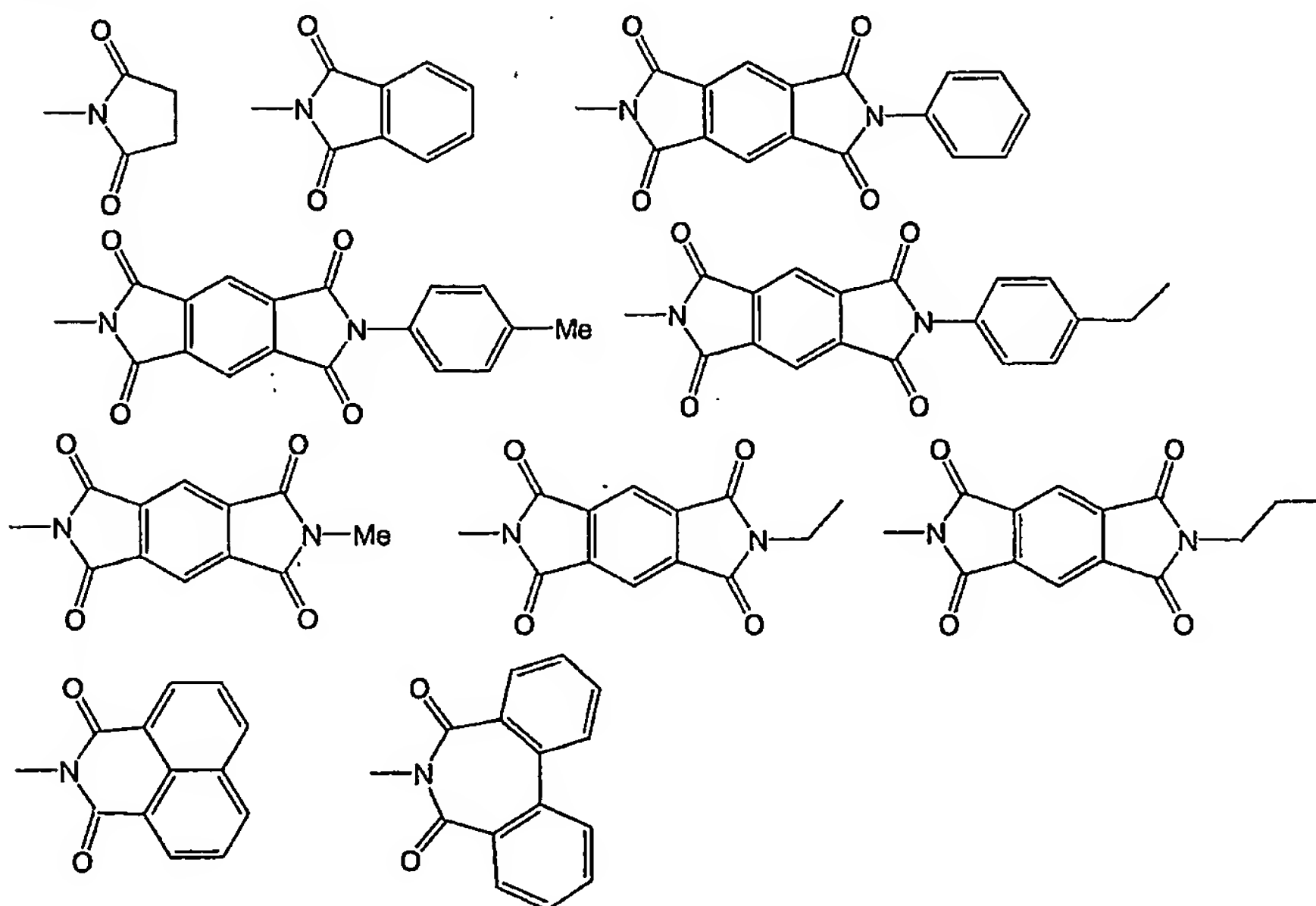
15 アシルオキシ基は、炭素数が通常2~20程度であり、その具体例として、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

イミン残基としては、イミン化合物（分子内に、 $-N=C-$ を持つ有機化合物のこと
20 をいう。その例として、アルジミン、ケチミン及びこれらのN上の水素原子が、アルキル基等で置換された化合物があげられる）から水素原子1個を除いた残基があげられ、炭素数2~20程度であり、具体的には、以下の基などが例示される。



アミド基は、炭素数が通常1～20程度であり、その具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフル
 5 オロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが例示される。

酸イミド基としては、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基があげられ、炭素数は4～20程度であり、具体的には、以下の基などが例示さ
 10 れる。



上記例示において、Meはメチル基を示す。

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、該基は、置換基を有していてもよい。

無置換の1価の複素環基の炭素数は通常4～60程度であり、好ましくは4～20である。

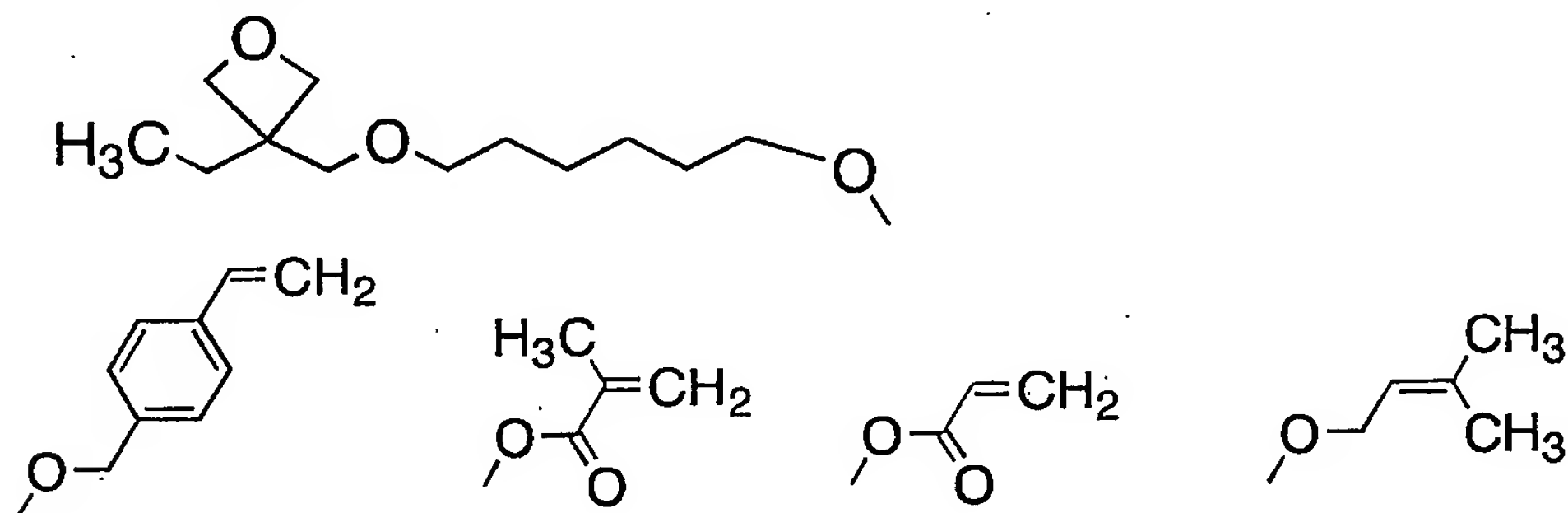
1価の複素環基としては、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

置換カルボキシ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基で置換されたカルボキシ基があげられる。置換カルボキシ基は、炭素数が通常2～60程度であり、その具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。

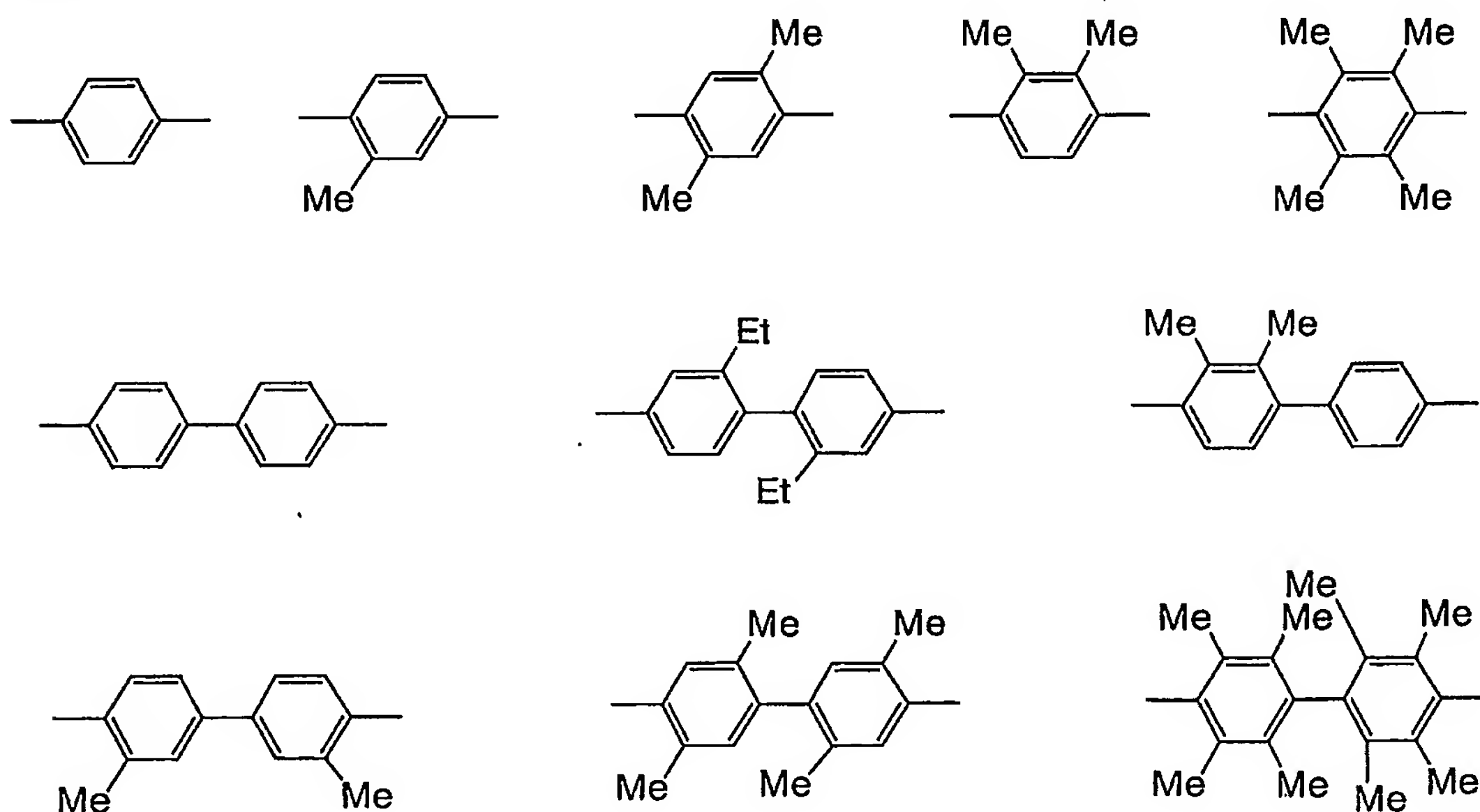
重合可能な置換基とは、重合反応を起こすことにより2分子以上の分子間で結合を形成し、化合物を生成可能な置換基のことを表す。このような基としては炭素-炭素多重結合を有する基（たとえば、ビニル基、アセチレン基、ブテニル基、アクリル基、アクリレート基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリレート基、メタクリルアミド基、アレーン基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、フリル基、ピロール基、チオフェン基、シロール基等を挙げることができる）、小員環（たとえばシクロプ

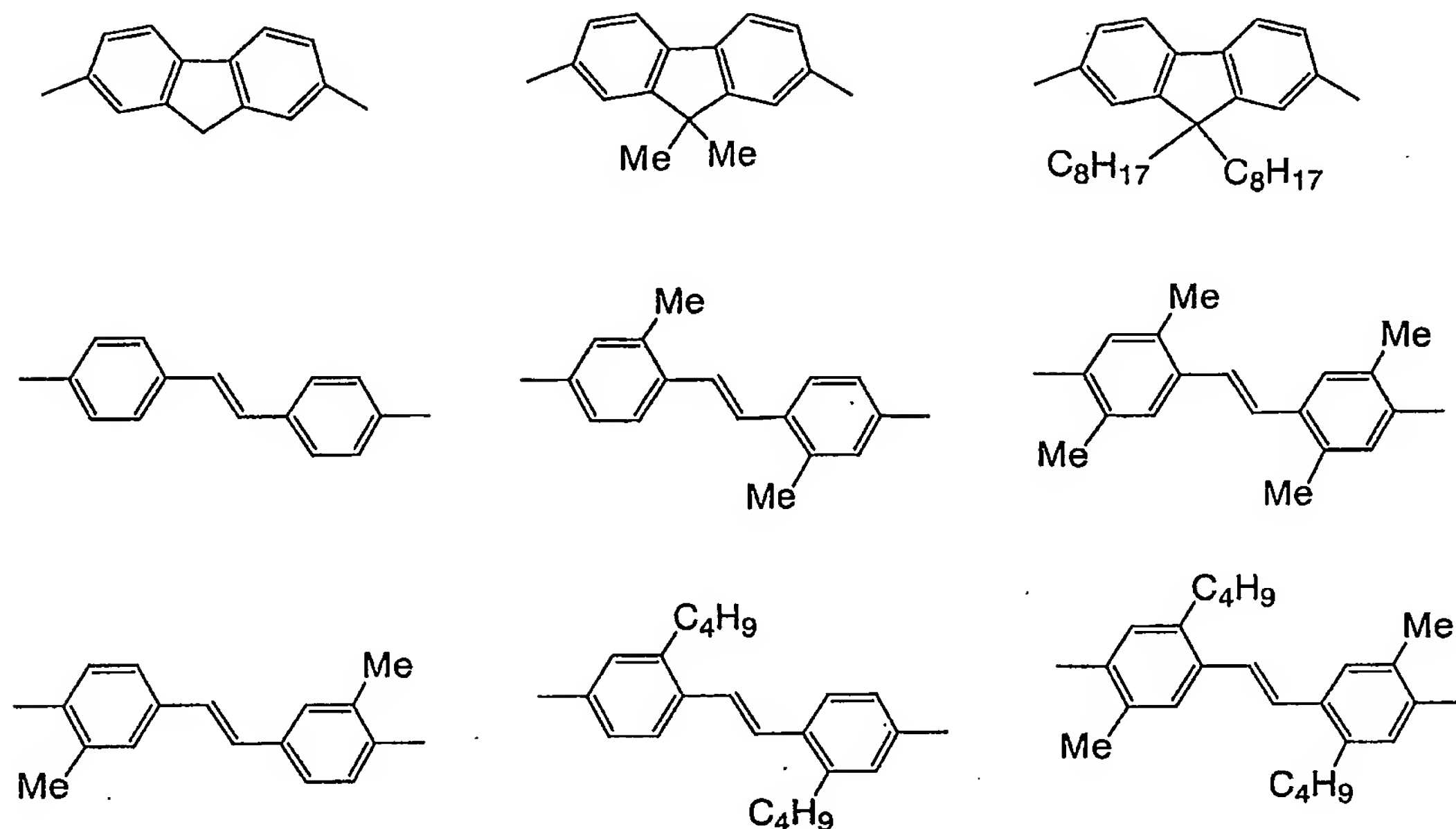
ロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エプスルフィド基等)を有する基、ラクトン基、ラクタム基、またはシロキサン誘導体を含有する基等がある。また、上記基の他に、エステル結合やアミド結合を形成可能な基の組み合わせなども利用できる。例えばエステル基とアミノ基、エステル基とヒドロキシル基などの組み合わせである。

重合可能な置換基として好ましくは、以下のもの等があげられる。



- 10 上記式(1)において、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 がアリーレン基であることが好ましく、下記に示すような置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のビフェニルジイル基、置換または無置換のフルオレンジイル基、置換または無置換のスチルベンジイル基であることがより好ましく、無置換のフェニレン基であることがさらに好ましい。





- 上記式 (1) において、 E_1 、 E_2 および E_3 は、それぞれ独立に下記アリール基 (A) または複素環基 (B) を表す。

アリール基 (A) : アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を 3 個以上有するアリール基。

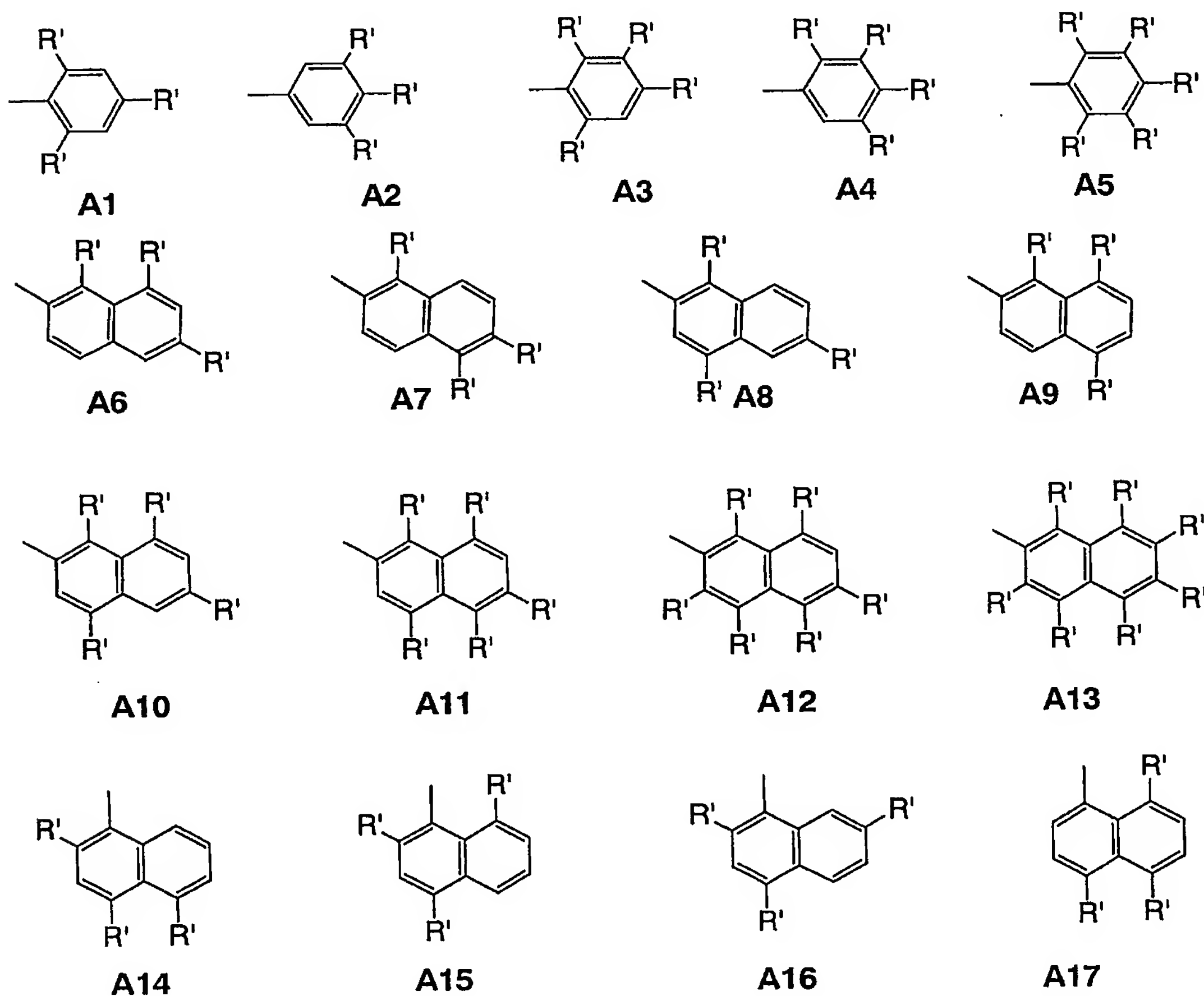
複素環基 (B) : アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を 1 以上有し、かつ該置換基の数と複素環のヘテロ原子の数の和が 3 以上である 1 価の複素環基。

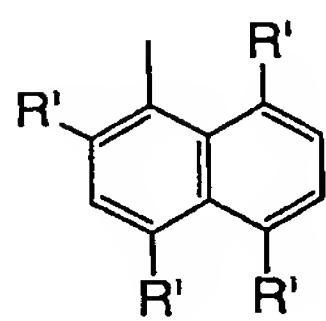
ここで上記アリール基 (A) における置換基として、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基

、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基は前記と同じ意味を表す。

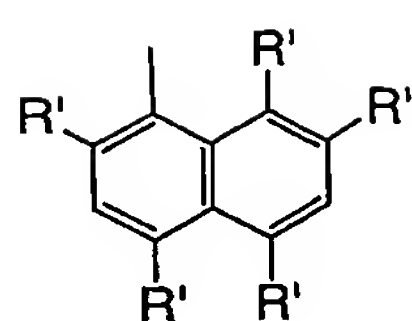
- 中でも、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、
5 基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましく、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールチオ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基である。さらに好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールチオ基である。

上記のアリール基（A）の具体例としては、以下のものを例示することができる。

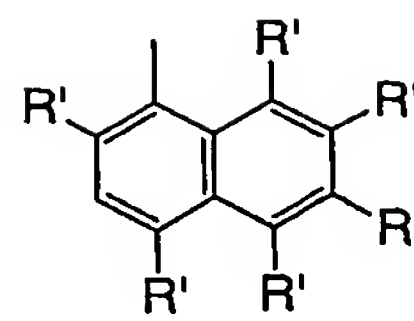




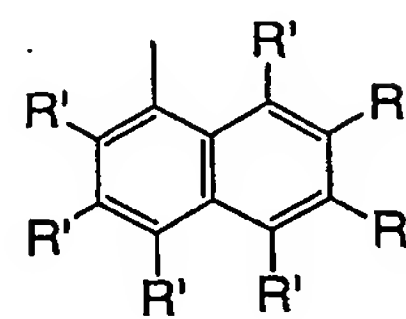
A18



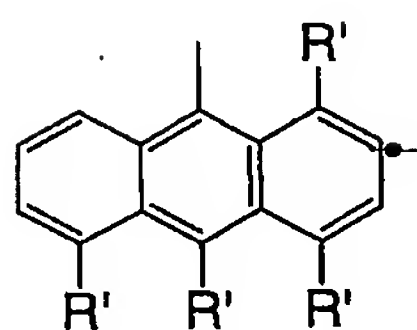
A19



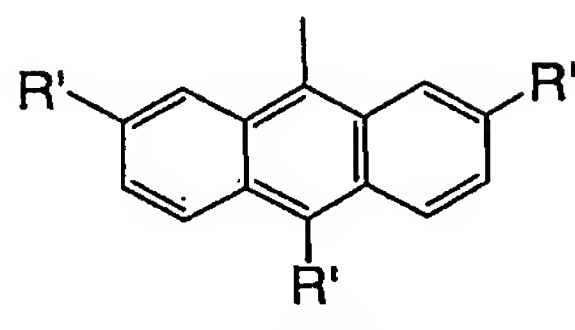
A20



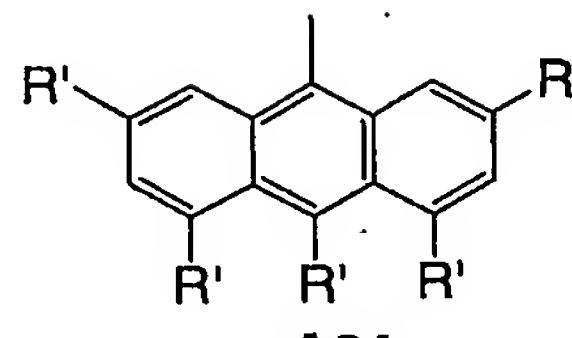
A21



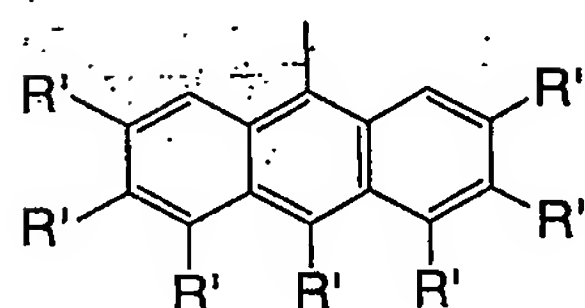
A22



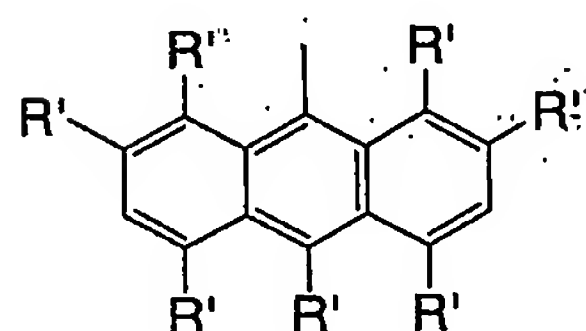
A23



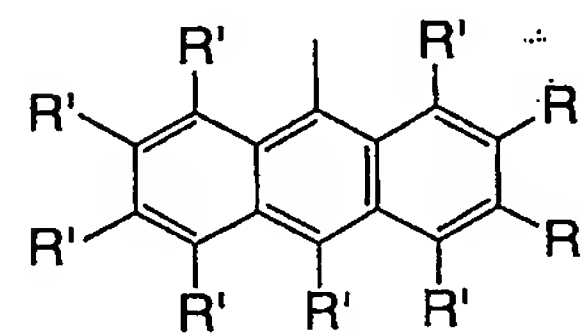
A24



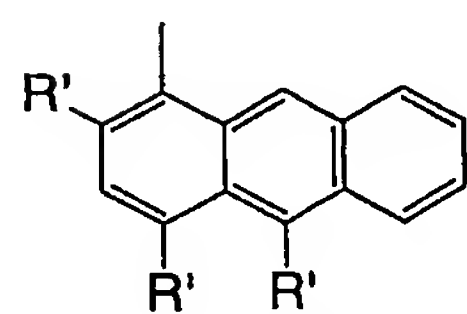
A25



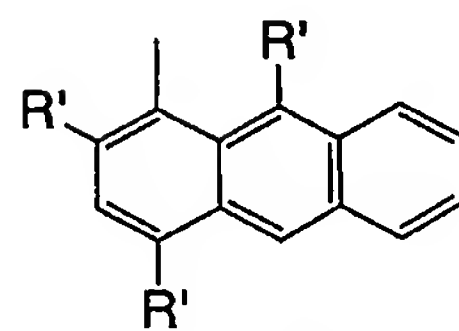
A26



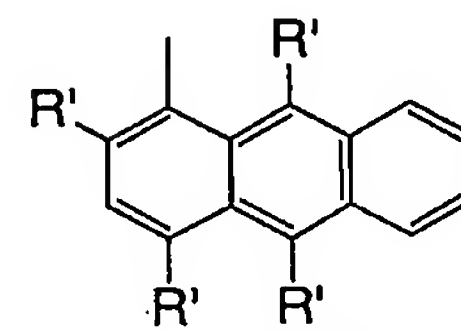
A27



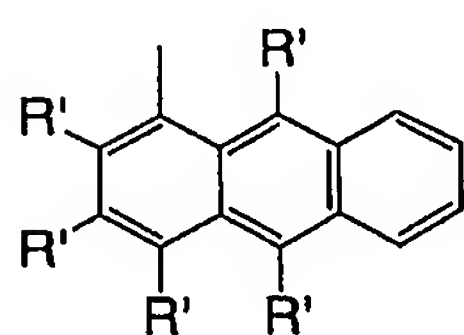
A28



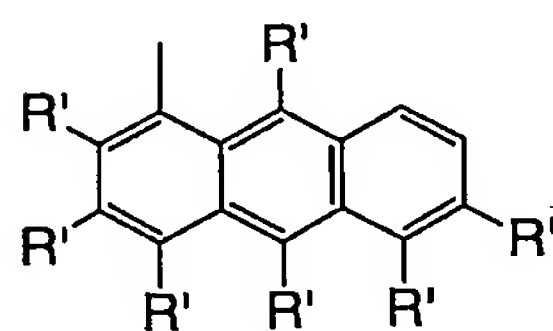
A29



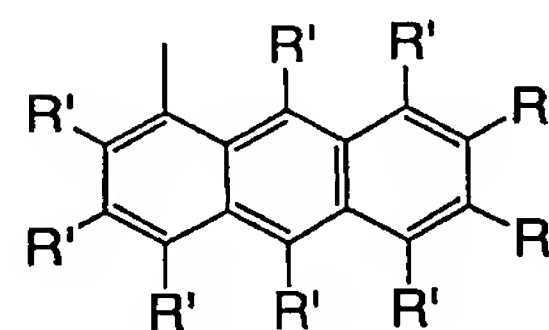
A30



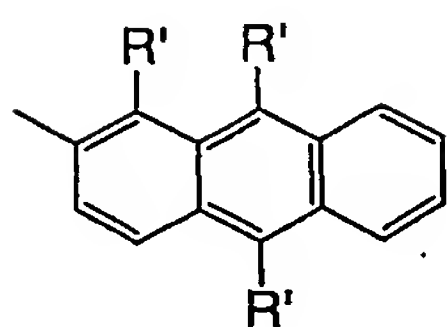
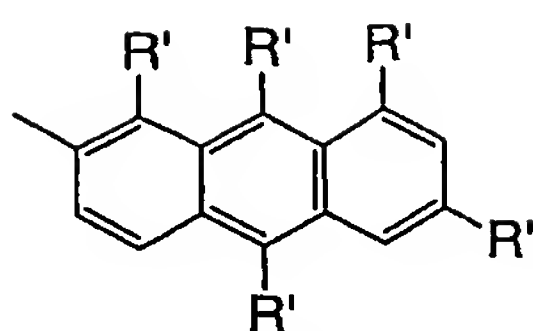
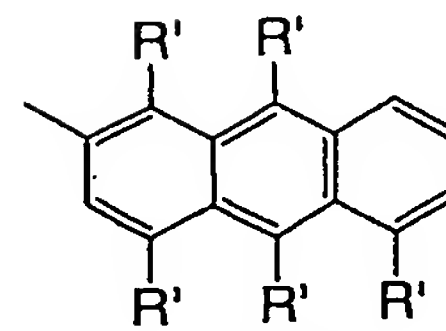
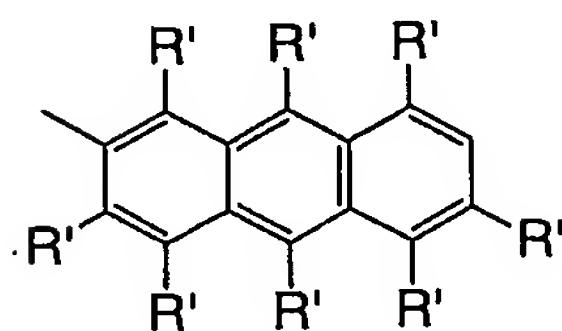
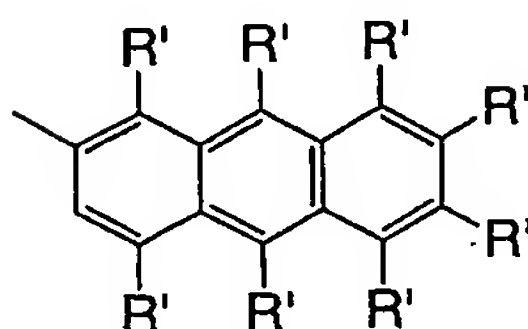
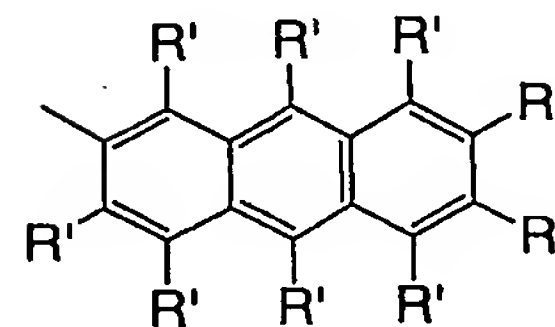
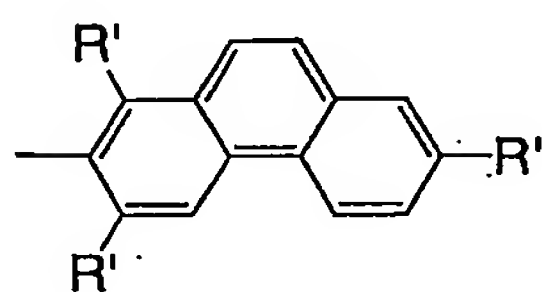
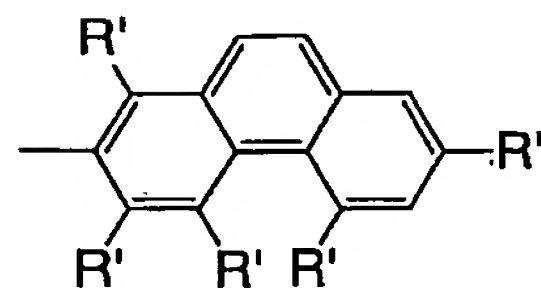
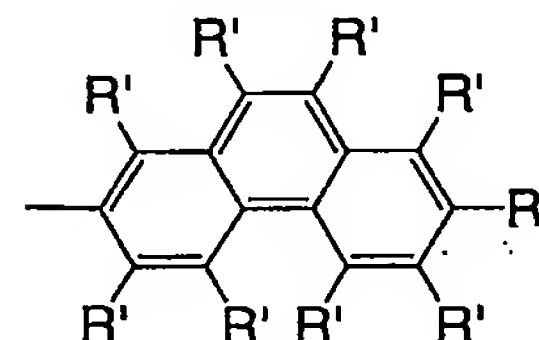
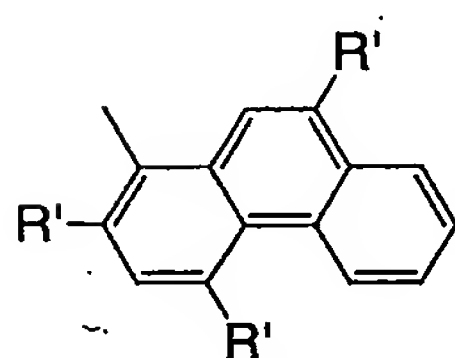
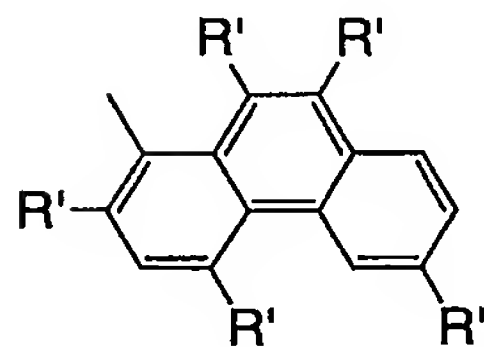
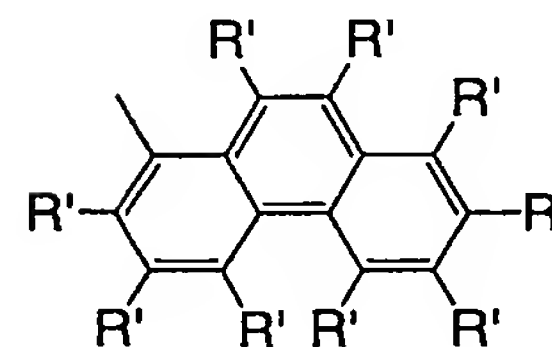
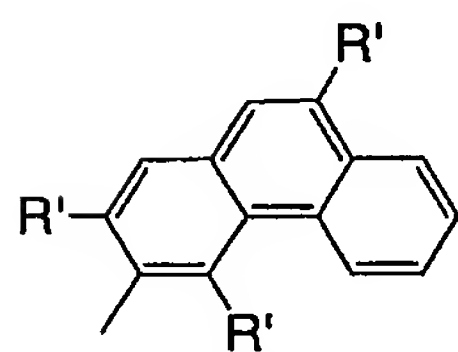
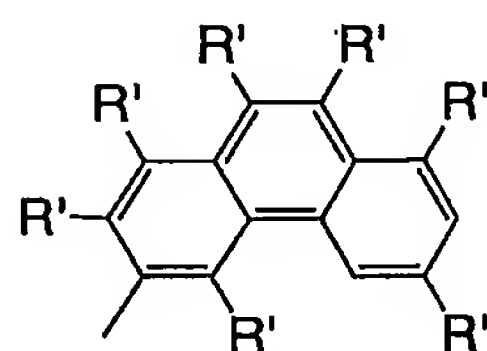
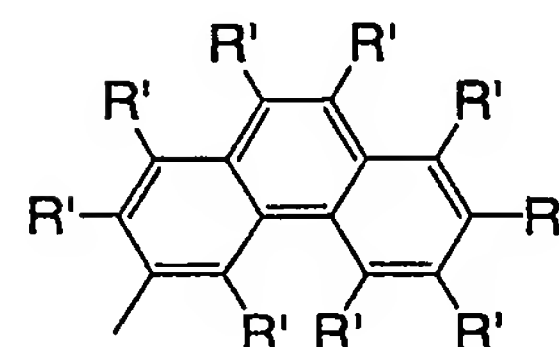
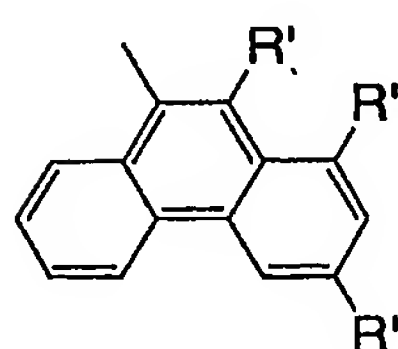
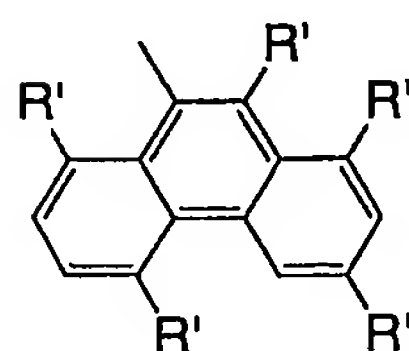
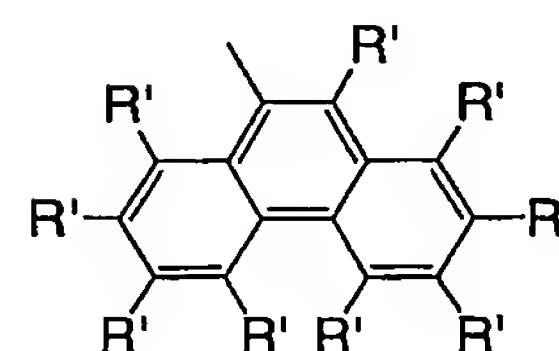
A31

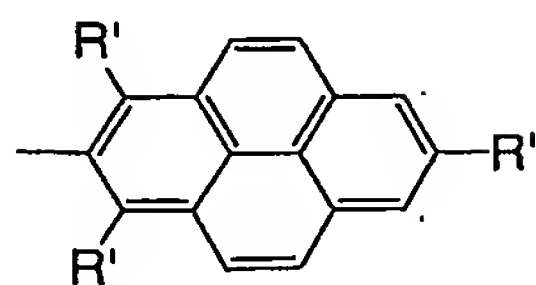
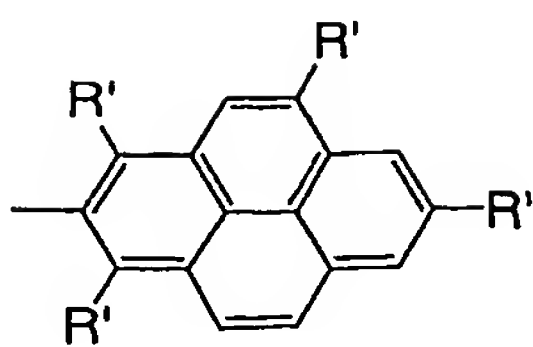
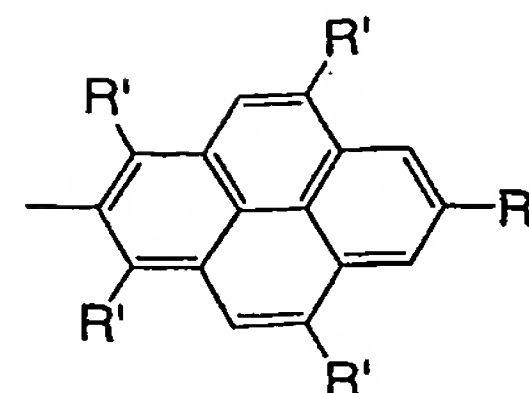
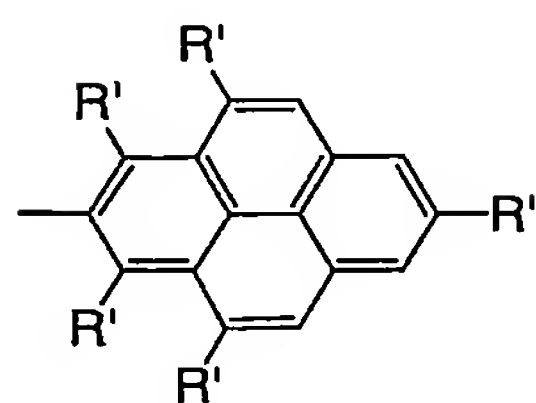
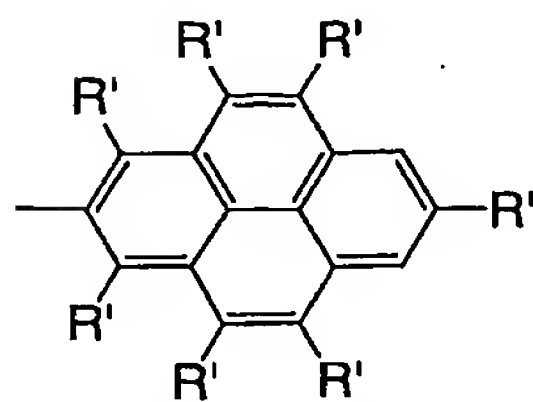
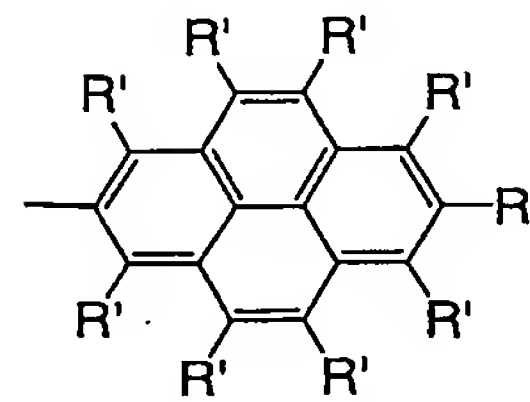
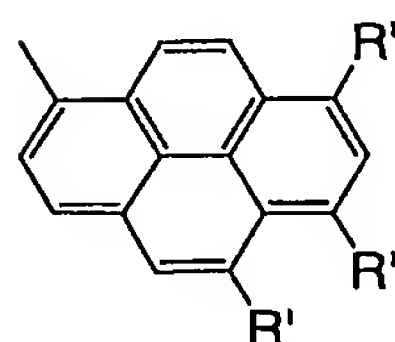
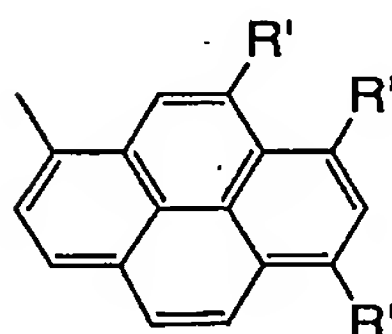
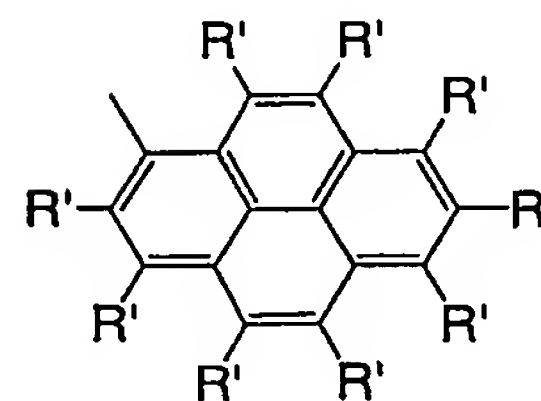
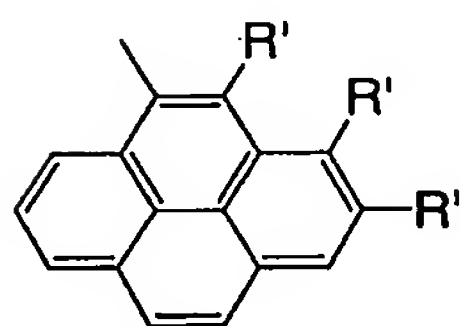
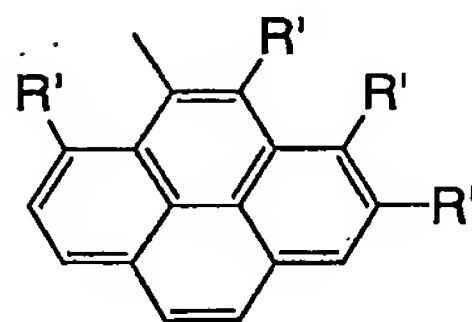
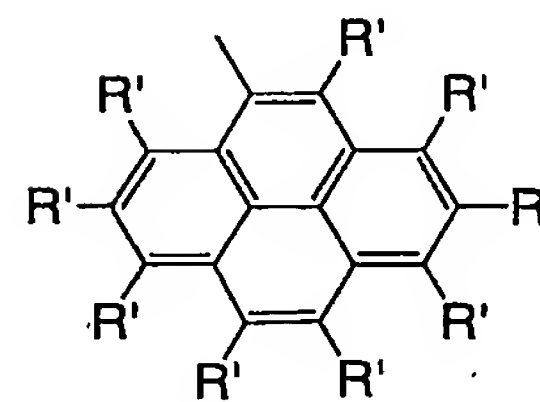


A32



A33

**A34****A35****A36****A37****A38****A39****A40****A41****A42****A43****A44****A45****A46****A47****A48****A49****A50****A51**

**A52****A53****A54****A55****A56****A57****A58****A59****A60****A61****A62****A63**

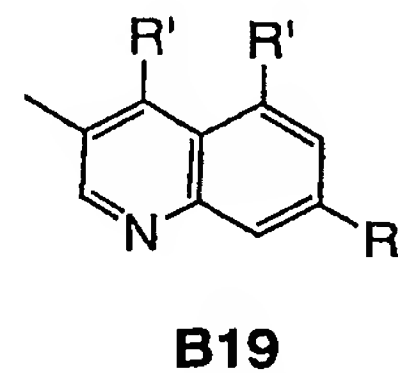
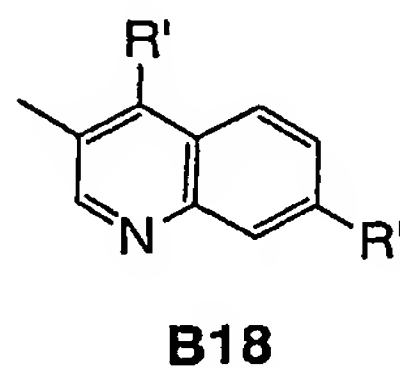
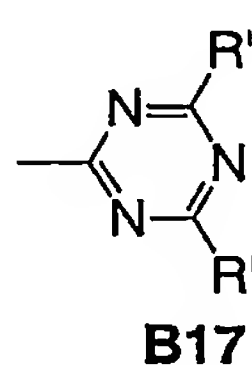
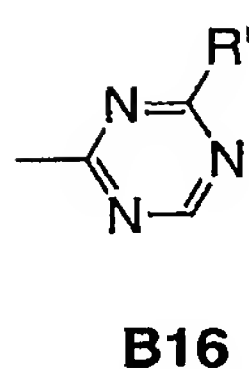
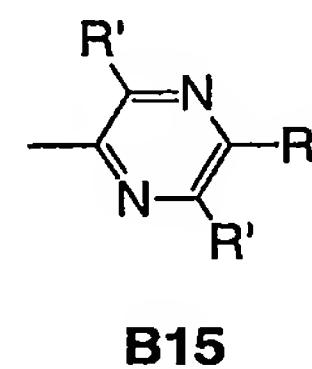
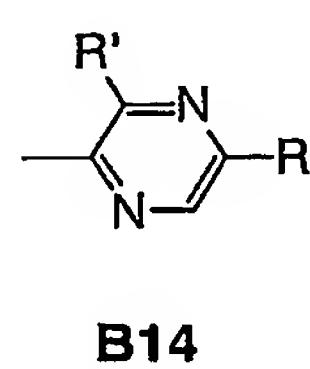
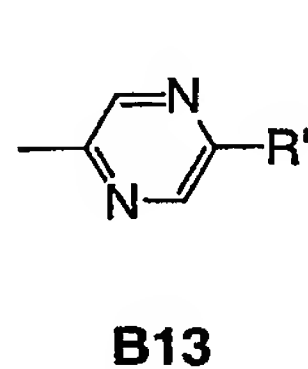
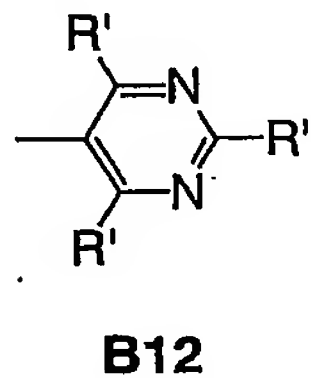
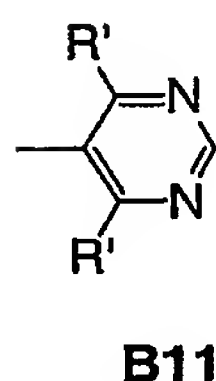
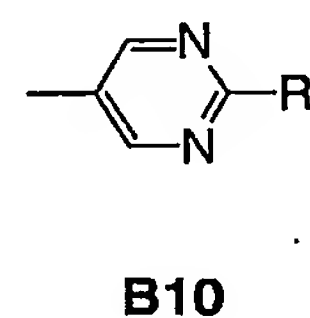
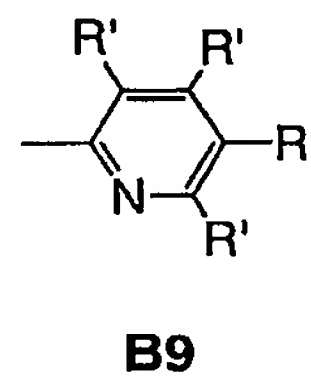
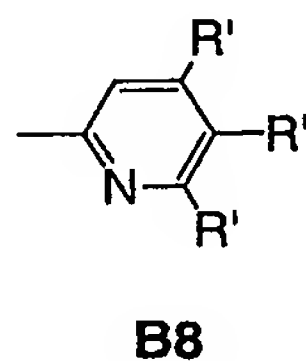
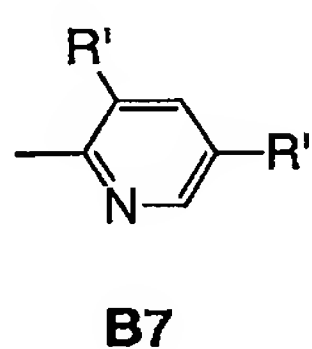
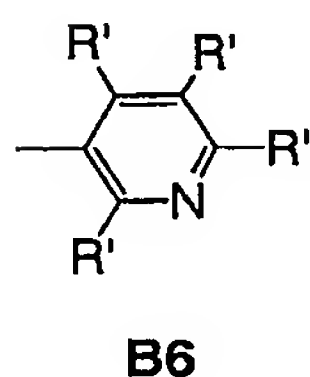
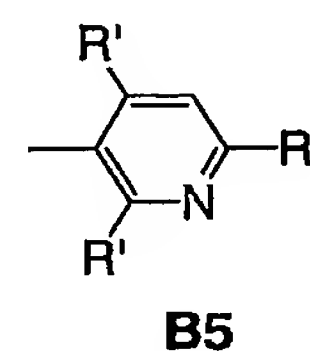
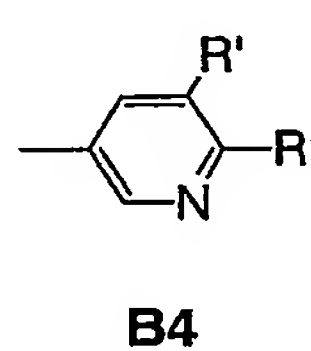
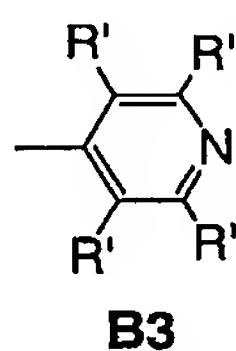
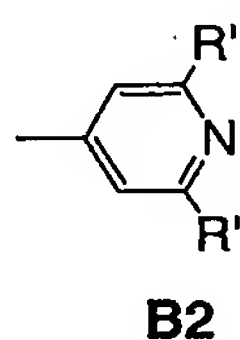
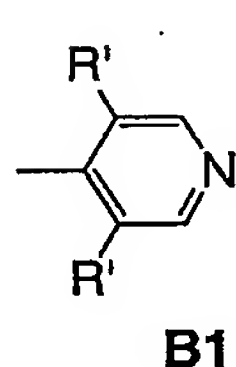
5 式中R'は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示す。

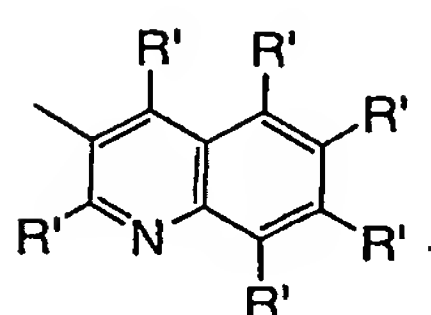
また上記複素環基（B）における置換基として、アルキル基、アルコキシ基、アルキ

ルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基は前記と同じ意味を表す。

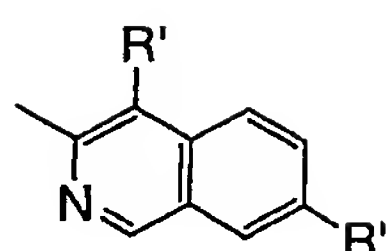
- 5 中でも、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましく、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールチオ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基である。さらに好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールチオ基である。

- 10 上記の1価の複素環基（B）の具体例としては、以下のものを例示することができる。

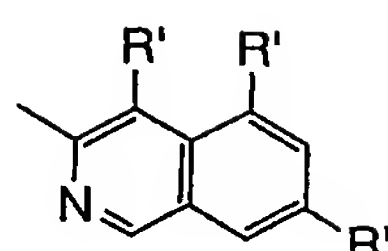




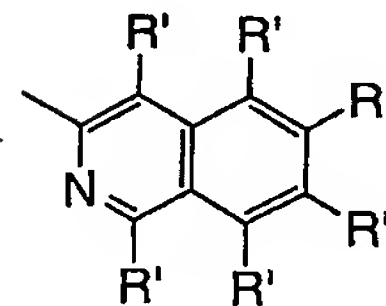
B20



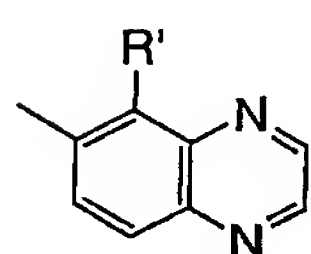
B21



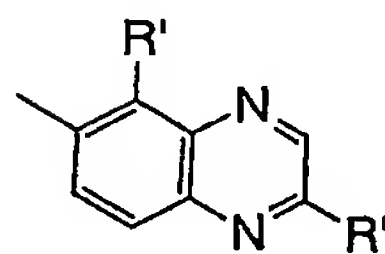
B22



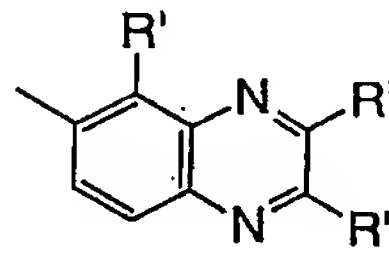
B23



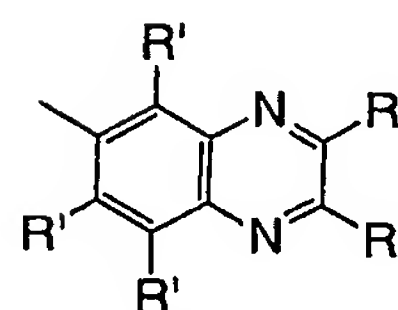
B24



B25



B25

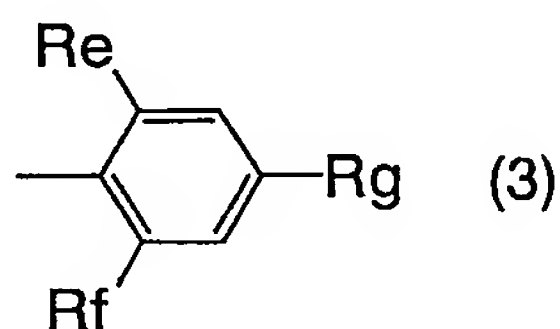


B26

式中 R' は、前記と同じ基を示す。

- 上記式 (1) において、 E_1 、 E_2 および E_3 としては、好ましくは、置換基を 3 個以上有するフェニル基、置換基を 3 個以上有するナフチル基、置換基を 3 個以上有するアントラセニル基である。

上記式 (1) において、 E_1 、 E_2 および E_3 として特に好ましくは、下記式 (3) である。



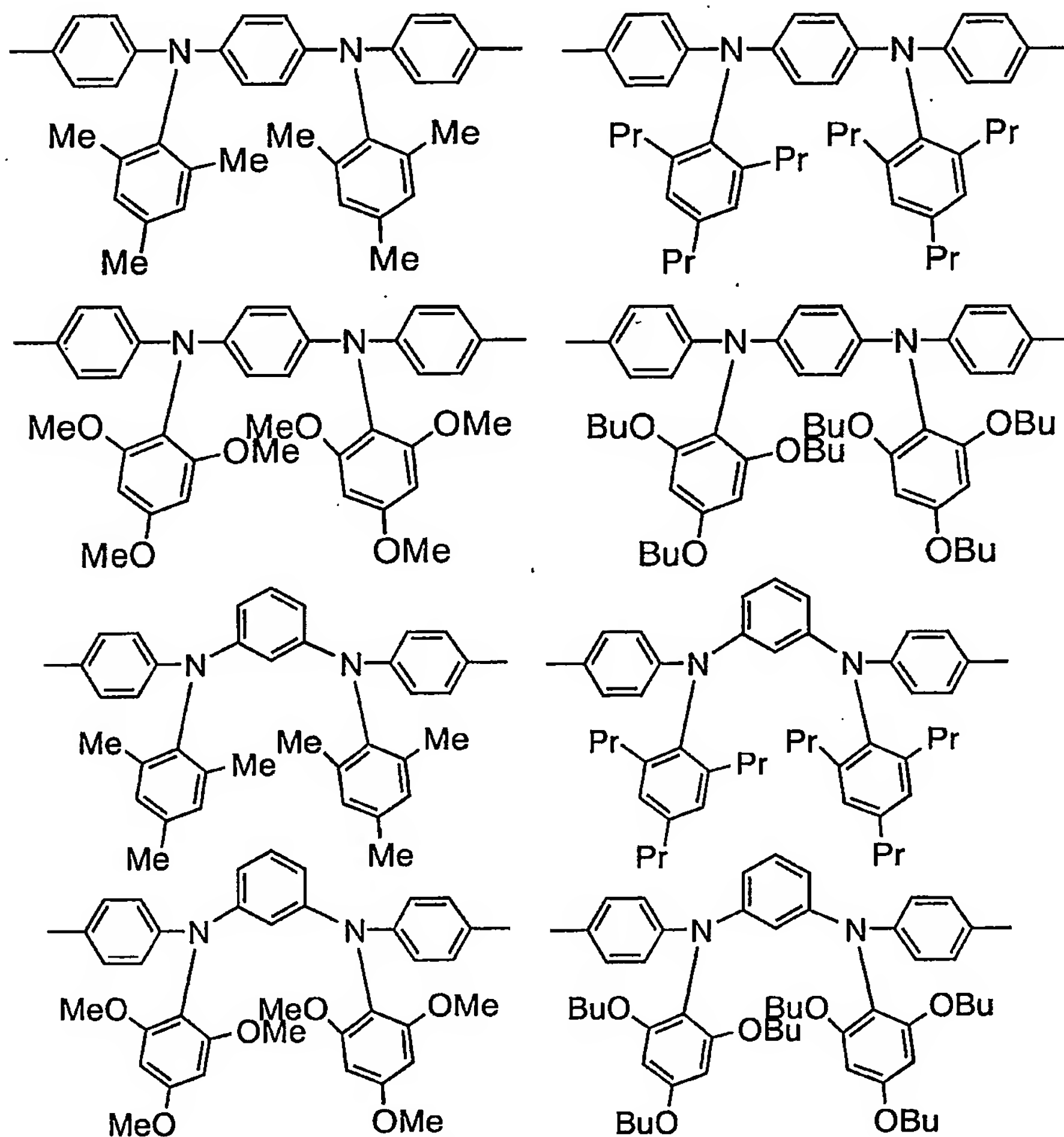
- 10 式中、 Re 、 Rf および Rg は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基またはハロゲン原子を表す。

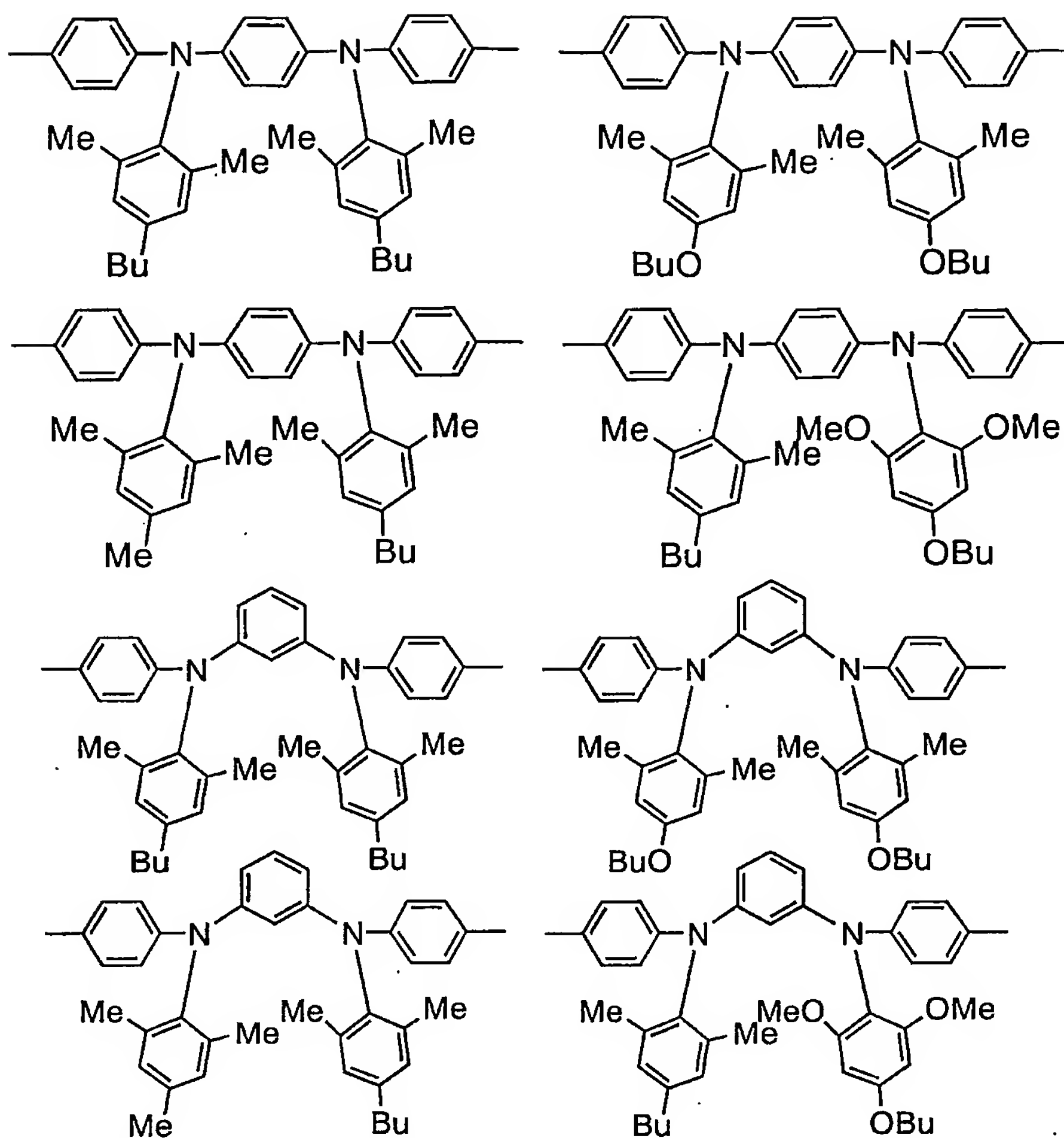
- 15 また上記式 (1) において、 a および b はそれぞれ独立に 0 または 1 を表し、 $0 \leq a + b \leq 1$ であり、好ましくは $a + b = 1$ である。

前記式 (1) の繰り返し単位の中では、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 がそれぞれ独立にアリーレン基であり、かつ $a + b = 1$ であるものが好ましい。

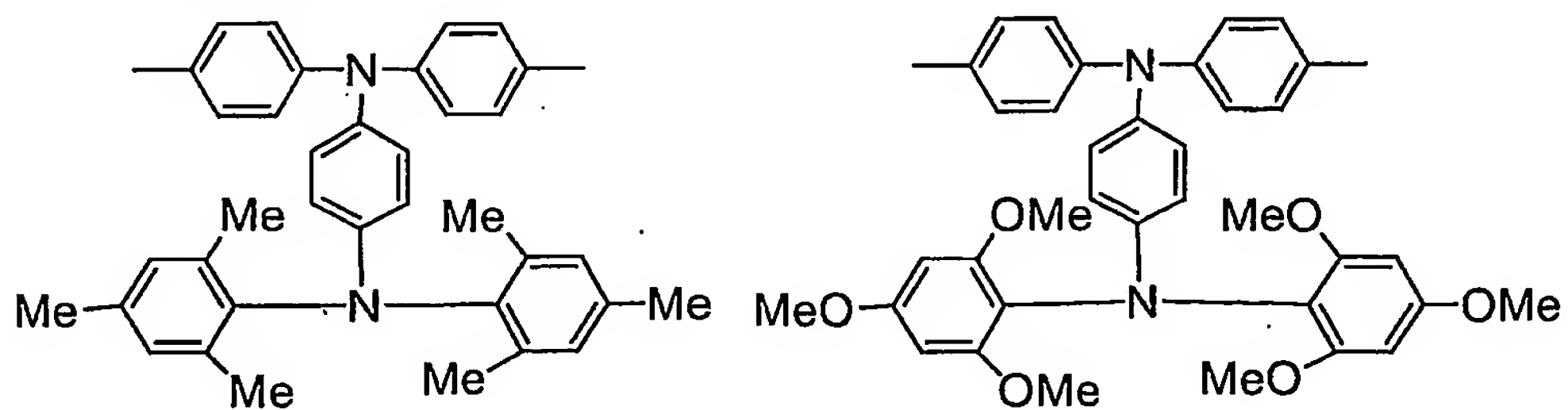
中でもアリーレン基が、フェニレン基、ビフェニルジイル基、フルオレンージイル基、スチルベンージイル基であるものが好ましく、無置換のフェニレン基であるものがさらに好ましい。

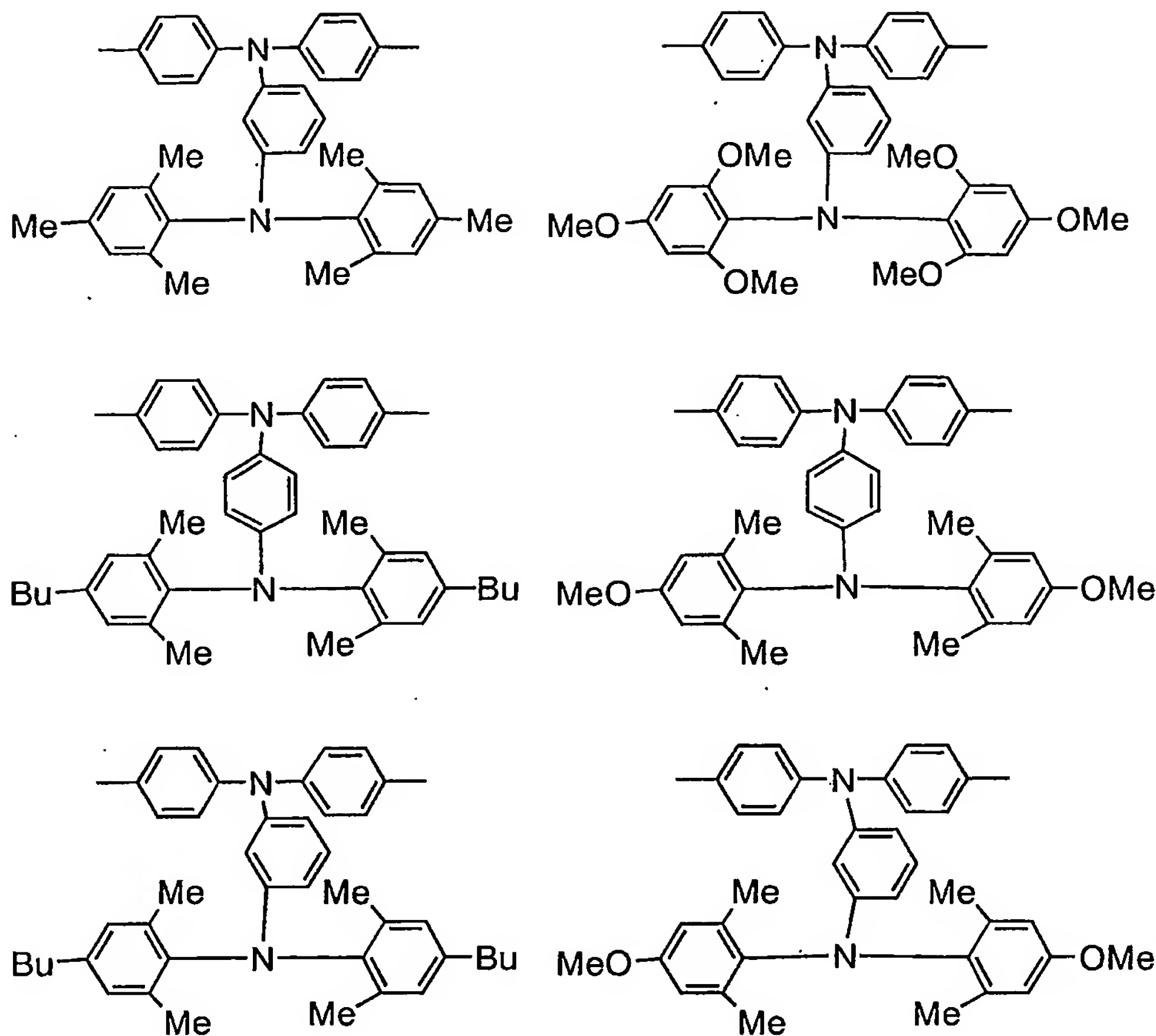
- 前記式(1)で示される繰り返し単位の実例として、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および
 5 Ar_4 がそれぞれ独立に無置換のフェニレン基であり、 $a=1$ 、 $b=0$ のものとしては、
 以下のものが挙げられる。





- 前記式（１）で示される繰り返し単位的具体例として、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および
 5 Ar_4 がそれぞれ独立に無置換のフェニレン基であり、 $a=0$ 、 $b=1$ のものとしては、
 以下のものが挙げられる。





5

上記式中、それぞれMeはメチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、MeOはメトキシ基を、BuOはブチルオキシ基を示す。

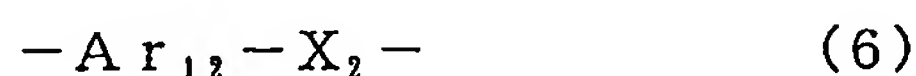
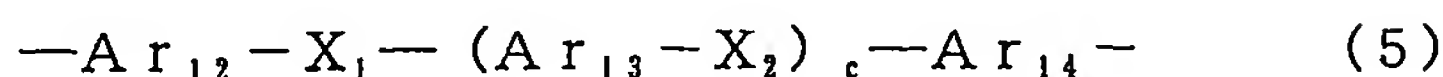
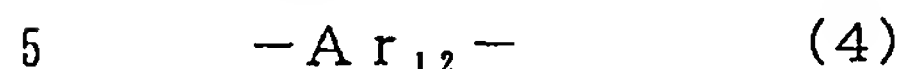
上記式(1)において、 E_1 、 E_2 および E_3 が上記式(3)の場合に、式(3)として
 10 好ましくは、ReおよびRfがそれぞれ独立に、炭素数3以下のアルキル基、炭素数3以下のアルコキシ基、炭素数3以下のアルキルチオ基であり、かつRgが炭素数3～20のアルキル基、炭素数3～20のアルコキシ基、炭素数3～20のアルキルチオ基であるものである。

本発明に用いる高分子化合物において、式(1)で示される繰り返し単位の量は、本
 15 発明に用いる高分子化合物の有する全繰り返し単位に対して、通常1～100モル%であり、好ましくは10～90モル%である。

本発明に用いる高分子化合物は、式(1)で示される繰り返し単位に加え、それ以外の

繰り返し単位を1種類以上含んでもよいが、

本発明に用いる高分子化合物が含むことができる、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、下記式(4)、式(5)、式(6)または式(7)で示される繰り返し単位が好ましい。



上記式において、 Ar_{12} 、 Ar_{13} および Ar_{14} はそれぞれ独立にアリーレン基、2価
 10 の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 X_1 は、 $-CR_2=CR_3-$ 、
 $-C\equiv C-$ または $-(SiR_5R_6)_d-$ を示す。 X_2 は $-CR_2=CR_3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、
 $-N(R_4)-$ 、または $-(SiR_5R_6)_d-$ を示す。 R_2 および R_3 は、それぞれ独立に
 水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキ
 15 シル基またはシアノ基を示す。 R_4 、 R_5 および R_6 は、それぞれ独立に水素原子、アル
 キル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を表す。 c は0~2の
 整数を表す。 d は1~12の整数を表す。 Ar_{13} 、 R_2 、 R_3 、 R_5 および R_6 がそれぞれ
 複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

ここでアリーレン基、2価の複素環基の定義、具体例は、前記式(1)におけるそれら
 の定義、具体例と同じである。

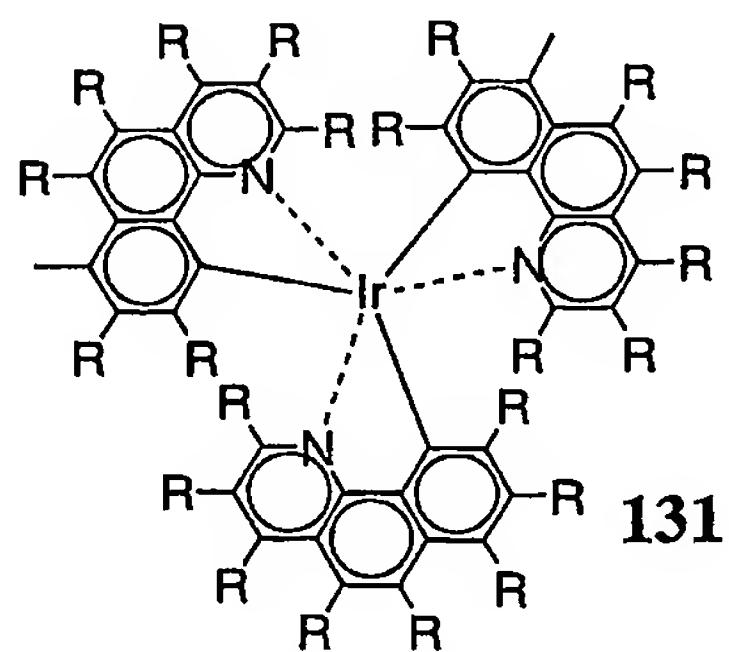
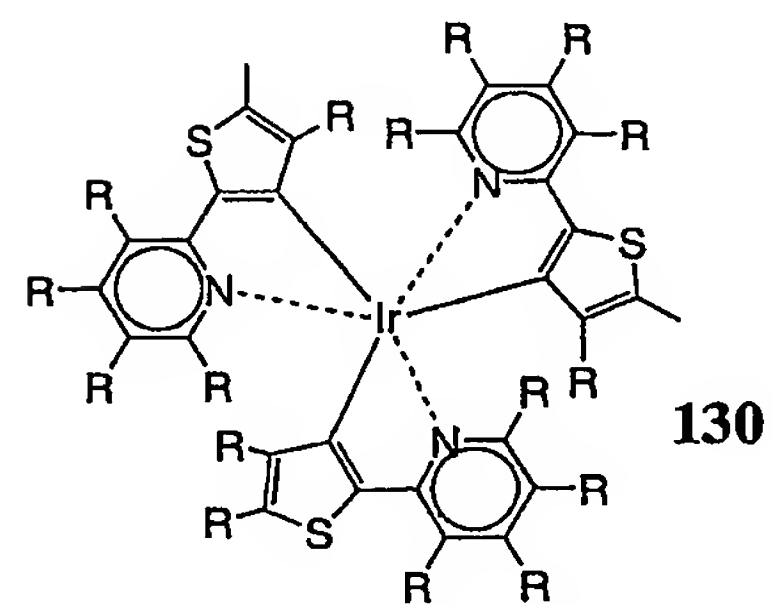
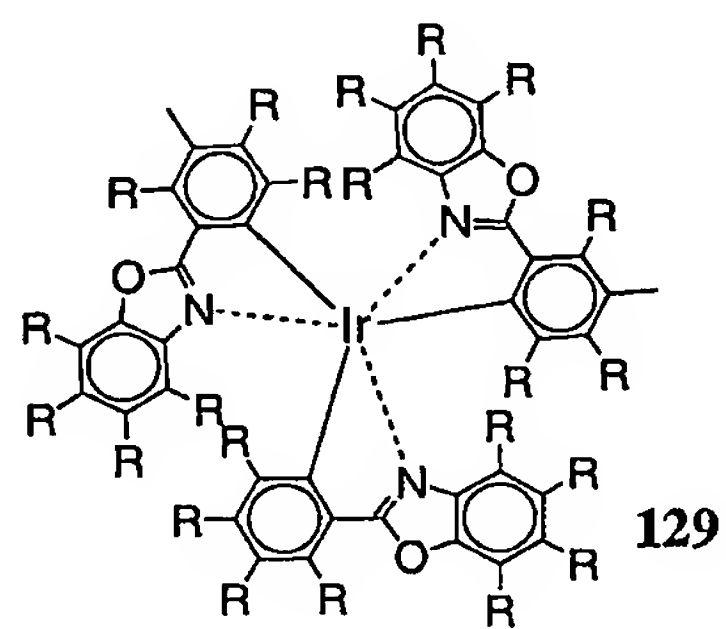
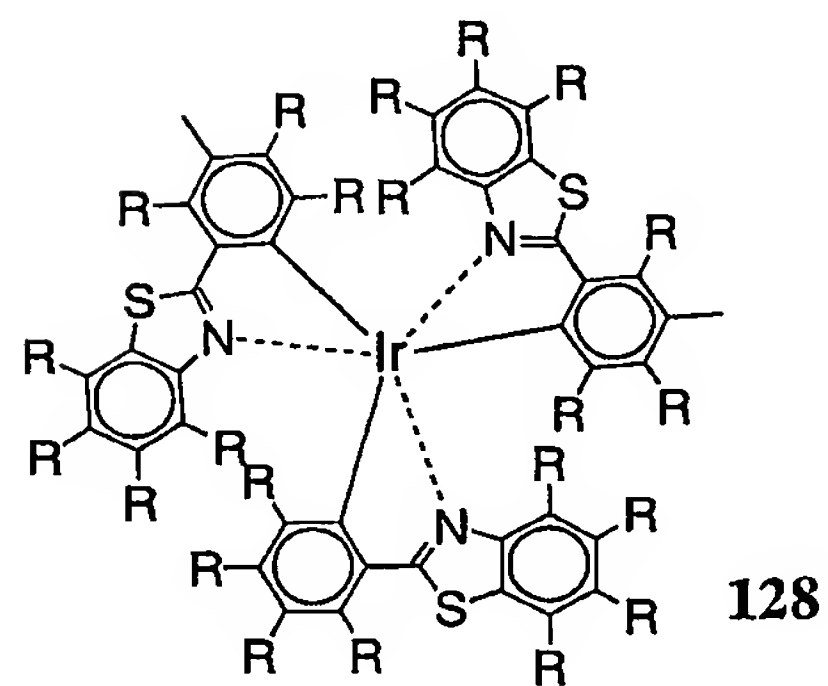
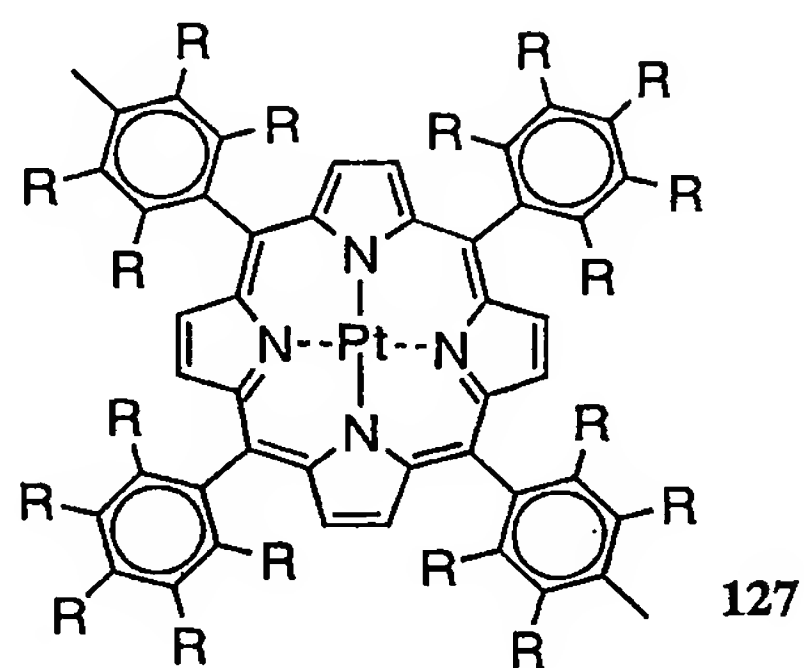
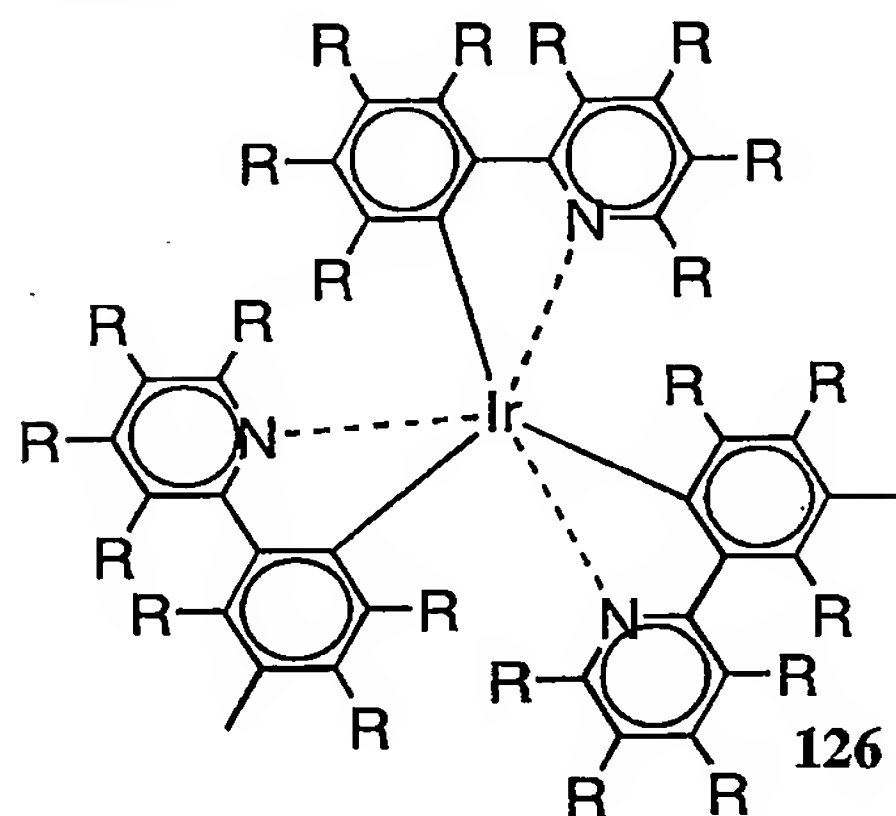
20 また、金属錯体構造を有する2価の基とは、金属錯体の有機配位子から水素原子を2
 個除いた残りの2価の基をいう。

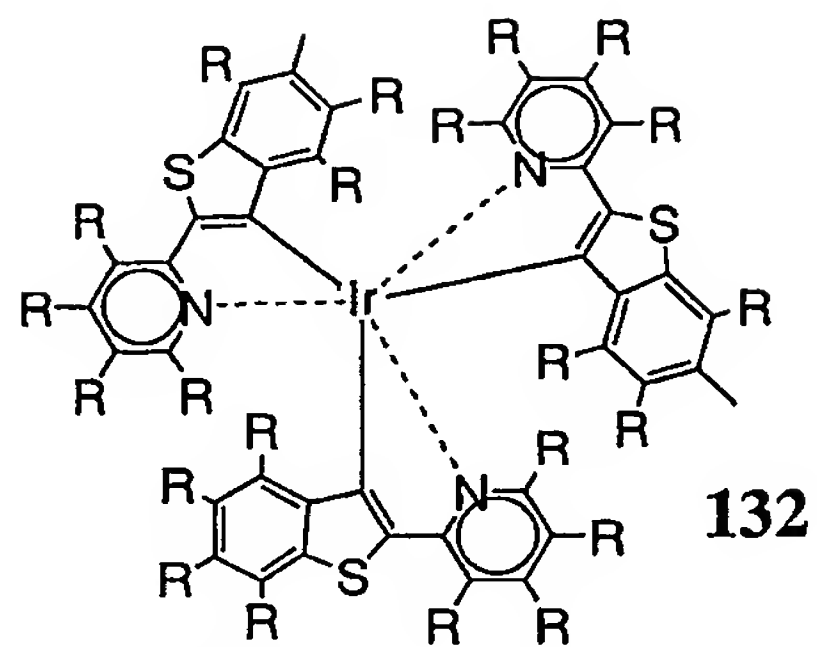
金属錯体中の有機配位子の炭素数は、通常4~60程度である。有機配位子としては
 、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体
 、2-フェニルーピリジンおよびその誘導体、2-フェニルーベンゾチアゾールおよび
 25 その誘導体、2-フェニルーベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよび
 その誘導体などが挙げられる。

有機配位子を有する金属錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベ
 リリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。

有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知のもの、いわゆる三重項発光錯体などが挙げられる。

金属錯体構造を有する2価の基としては、例えば、以下の(126~132)が例示される。



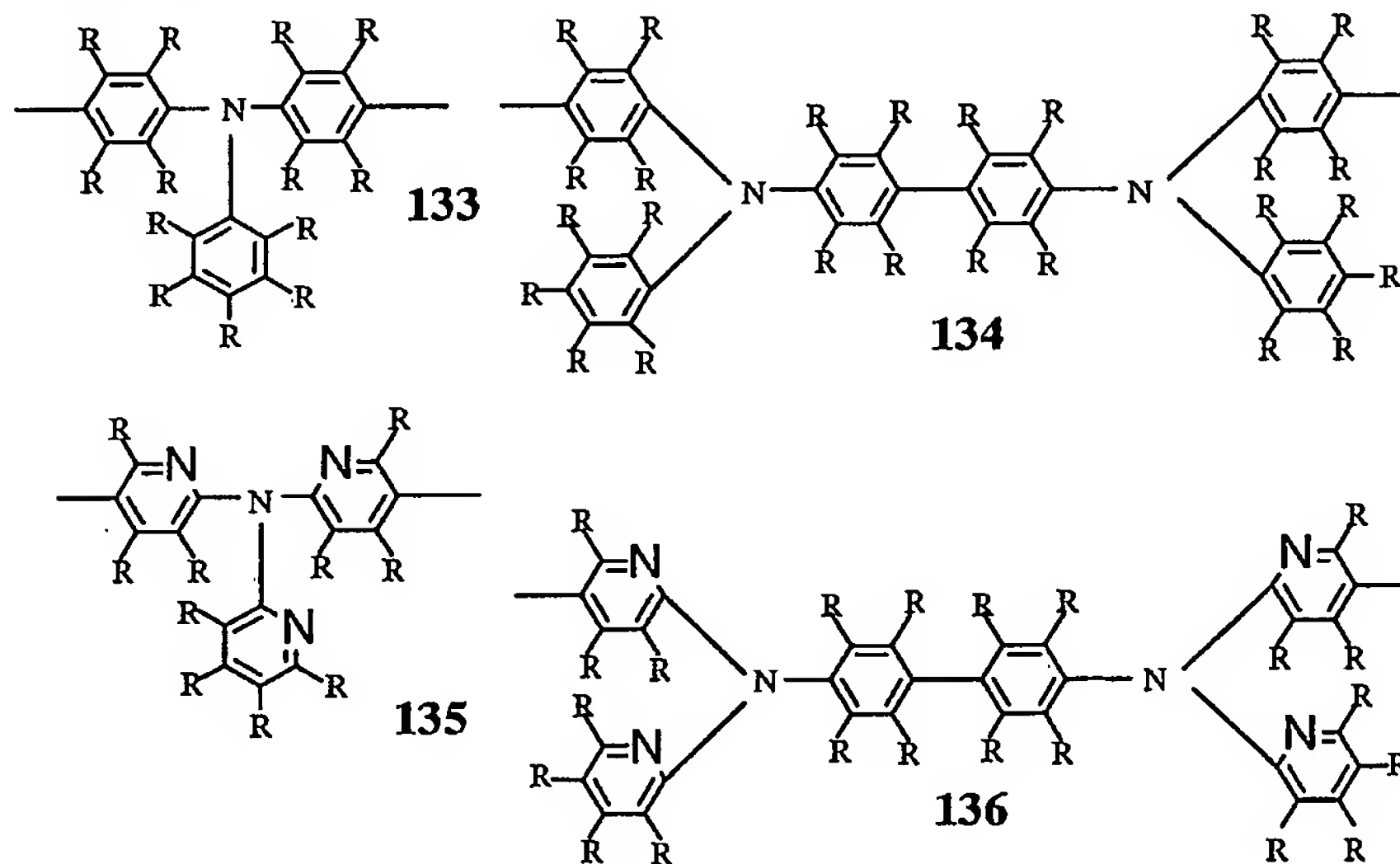


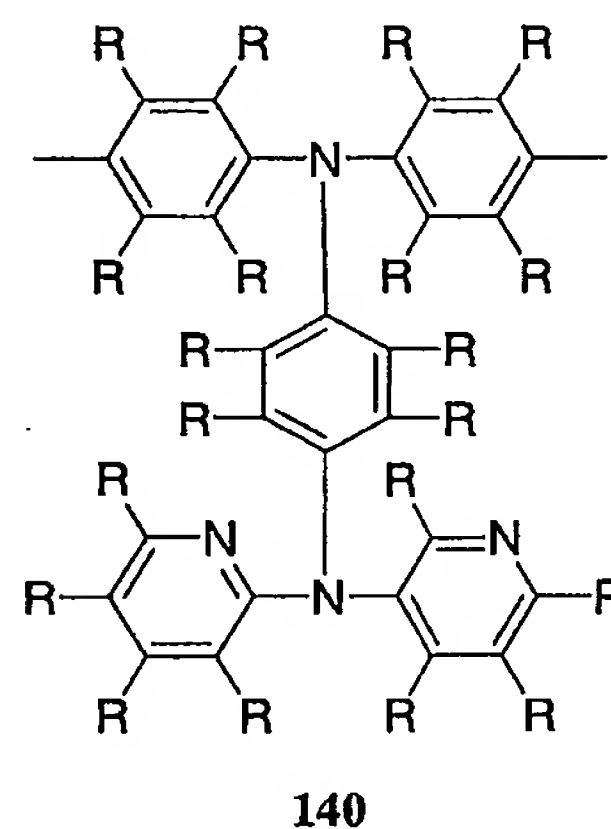
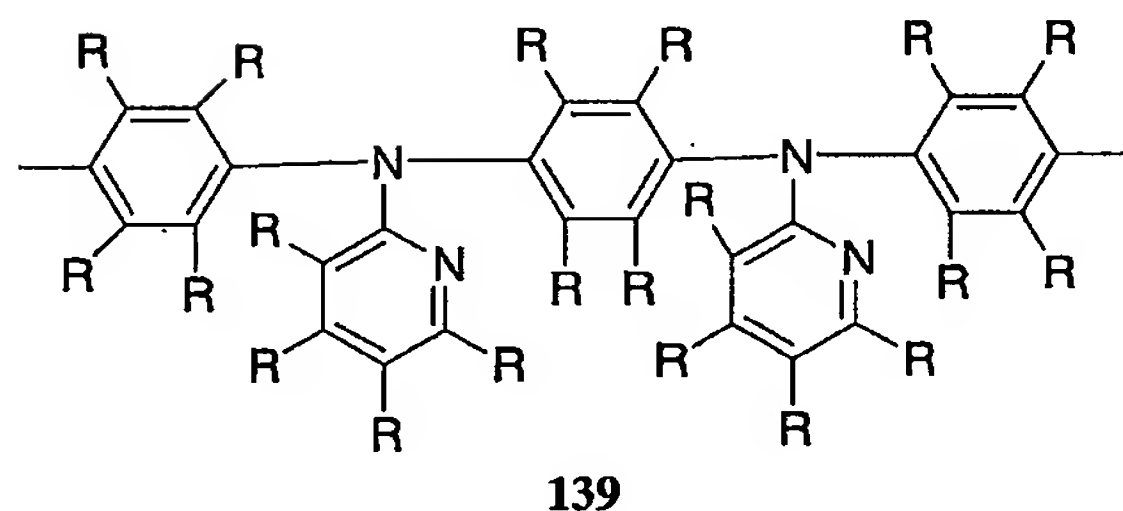
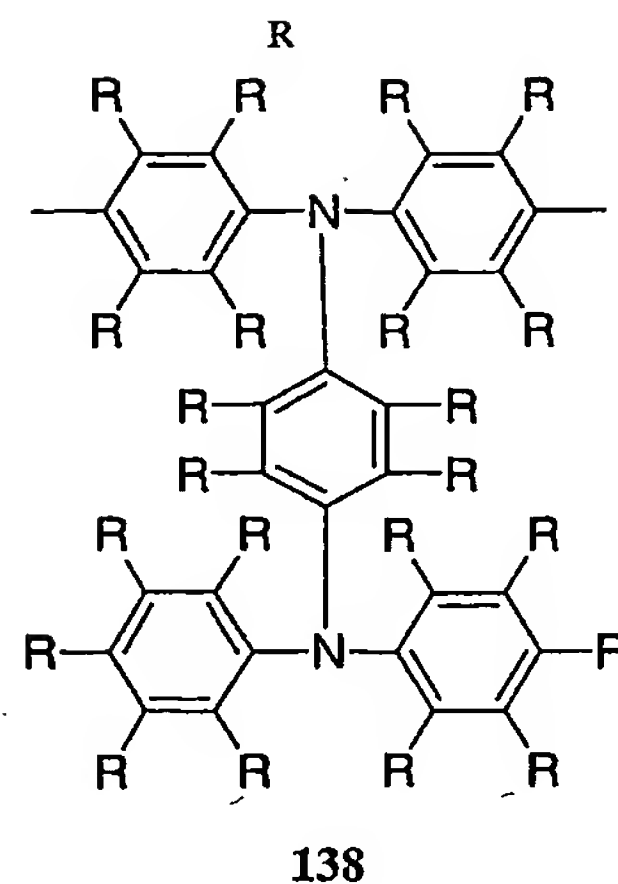
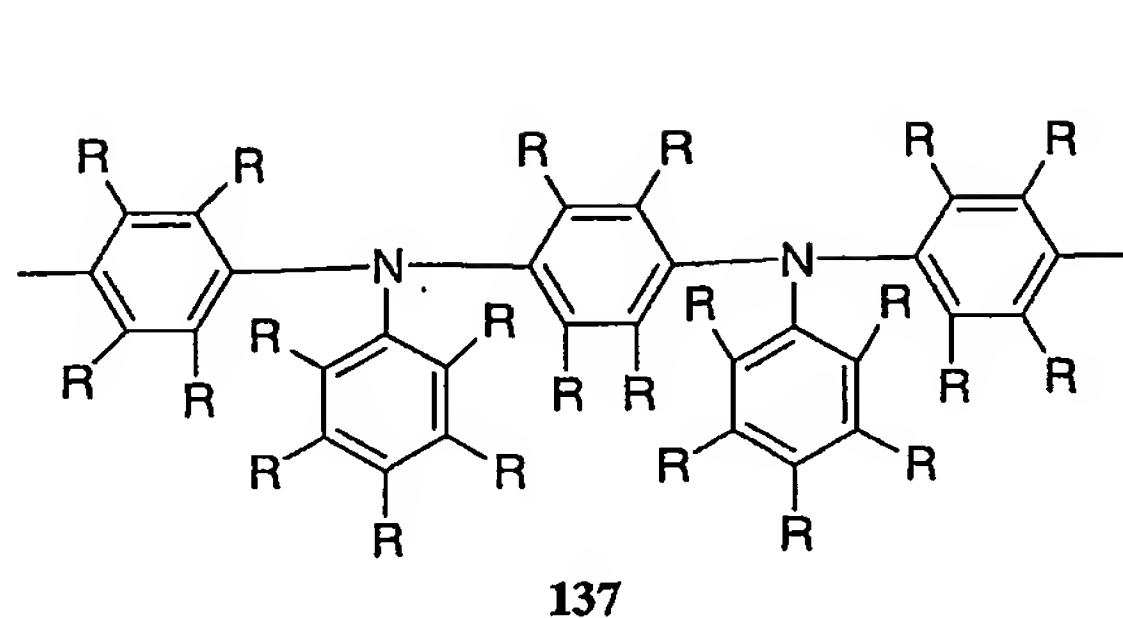
式中、Rは前記式1～125のそれと同じ意味を表す

本発明に用いる高分子化合物が含むことができる、式(1)で示される繰り返し単位以外繰り返し単位の中では、上記式(4)、式(5)で示される繰り返し単位が好まし

5 い。

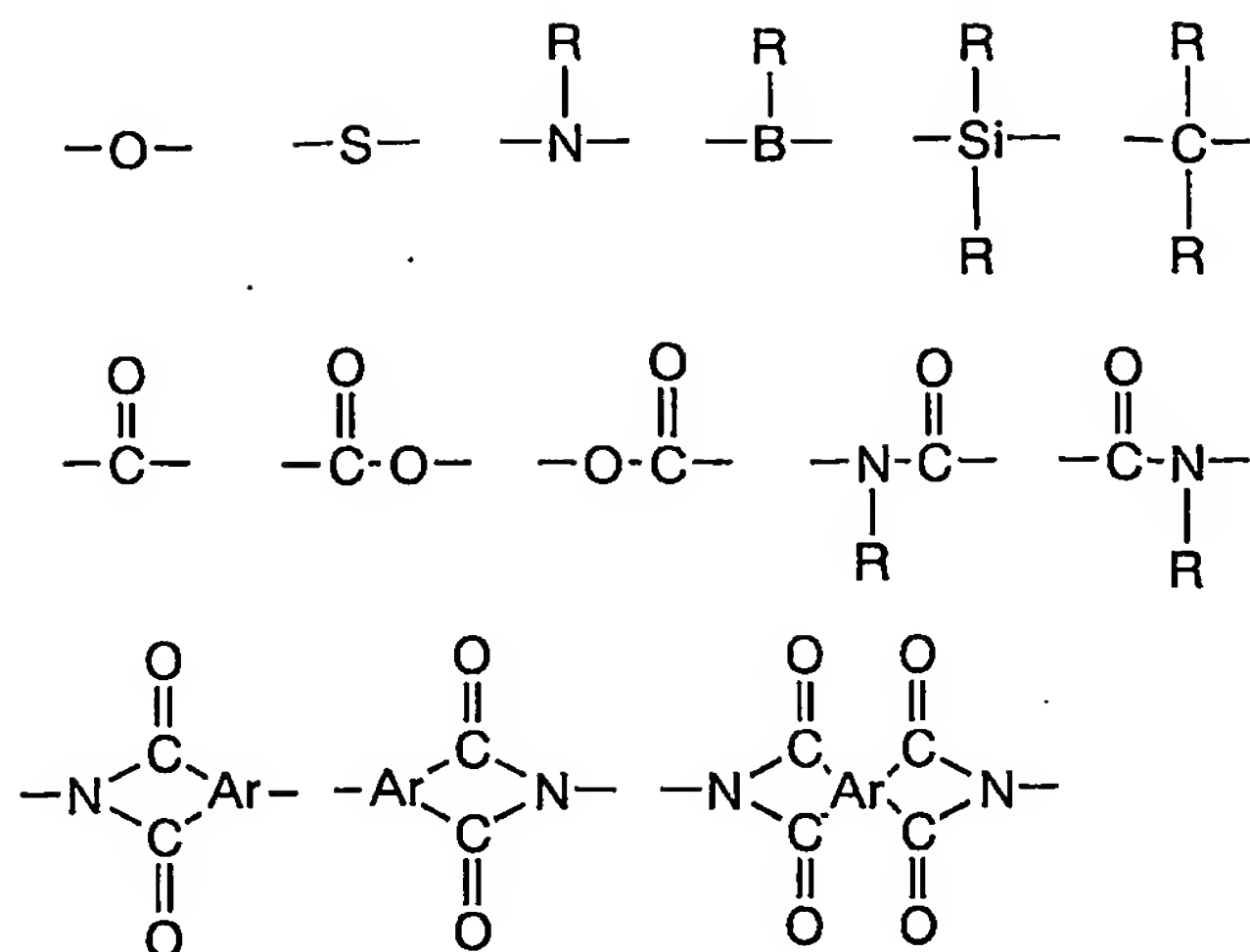
上記式(5)で示される繰り返し単位的具体例としては、下図(式133～140)が挙げられる。





上記式においてRは、前記式1～132のそれと同じ意味を表す。

- 5 なお、本発明に用いる高分子化合物は、寿命や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)、式(4)、式(5)、式(6)または式(7)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。非共役の単位としては、以下に示すもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、A
- 10 rは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。



本発明に用いる高分子化合物が重合可能な置換基を有する場合、該置換基は式(1)で示される繰り返し単位が有していてもよいし、それ以外の繰り返し単位が有していてもよい。重合可能な置換基の数は、一分子につきひとつ以上であることが好ましい。

本発明に用いる高分子化合物は、式(1)で示される繰り返し単位を有するホモポリマーでも良いし、他の繰り返し単位との共重合体でも良い。共重合体では、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。本発明に用いる高分子化合物には、主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

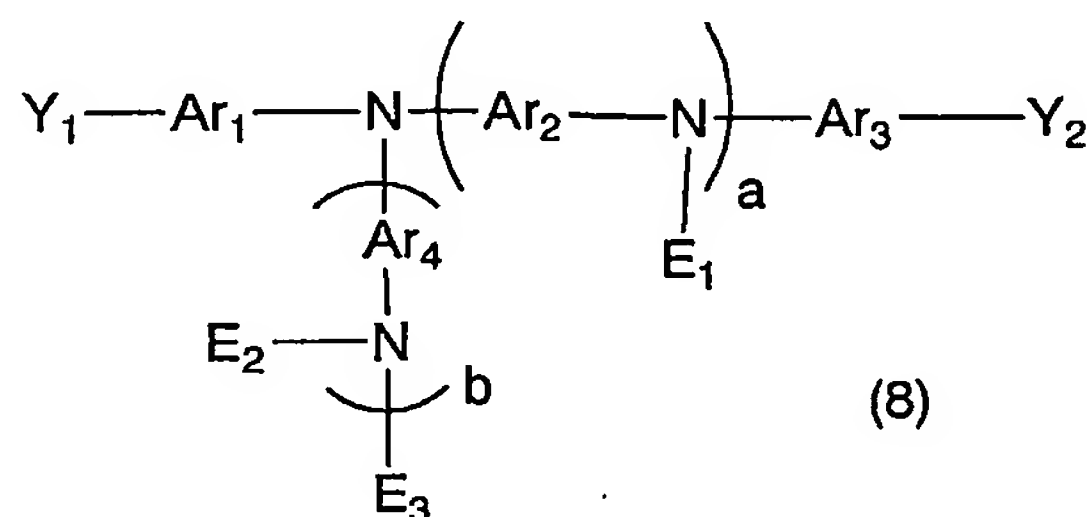
また、本発明に用いる高分子化合物の末端基は、縮合重合反応に関与する置換基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素—炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

本発明に用いる高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は通常 $10^3 \sim 10^8$ 程度であり、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ である。

本発明に用いる高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン

、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常は本発明に用いる高分子化合物をこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

- 5 本発明に用いる高分子化合物は、例えば、下記式(8)で示される化合物を原料の一つとして縮合重合させることにより製造することができる。

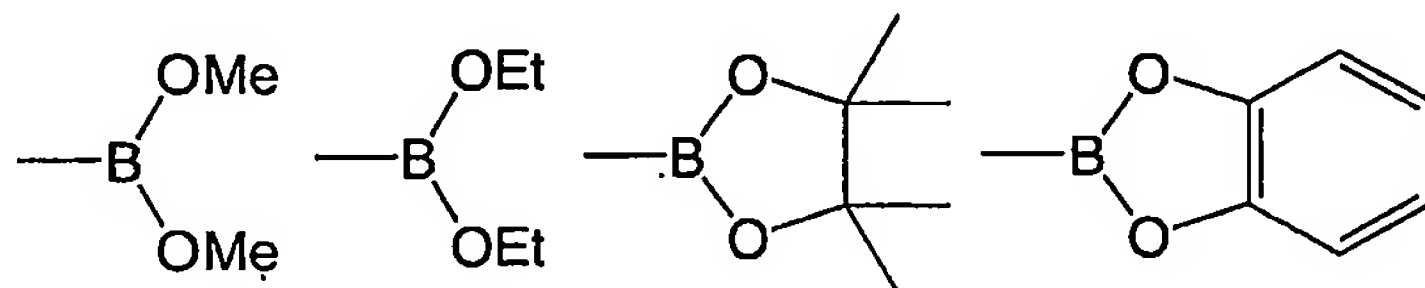


式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 E_1 、 E_2 、 E_3 、 a および b は前記と同じ意味を表す。 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立に縮合重合反応に関与する置換基を表す。

- 10 縮合重合反応に関与する置換基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、 $-B(OH)_2$ 、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等があげられる。

- 15 ここでアルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、*p*-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールアルキルスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



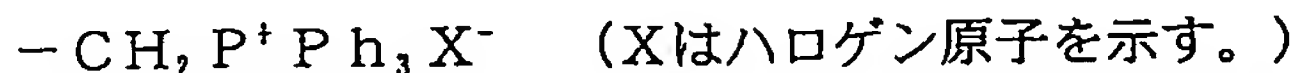
- 20 式中、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を示す。

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

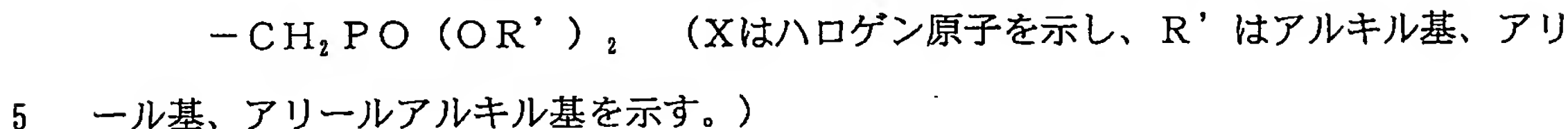


(X はハロゲン原子を示し、 Ph はフェニル基を示す。)

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



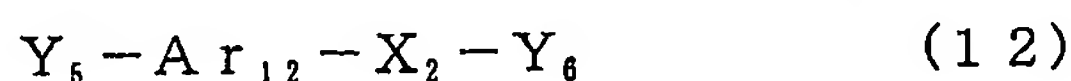
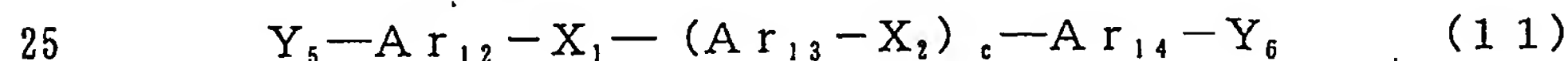
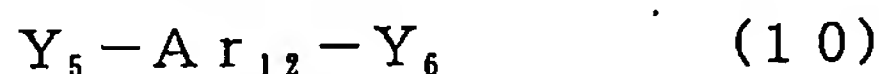
モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

縮合重合反応に関与する置換基として好ましい置換基は重合反応の種類によって異なるが、例えばYamamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基が挙げられる。またSuzukiカップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いる場合には、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、 $-\text{B}(\text{OH})_2$ などが挙げられる。

本発明に用いる高分子化合物が、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有する場合には、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、2個の縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物を共存させて縮合重合させればよい。

式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物としては、下記式(10)～(13)の化合物が例示される。

上記式(8)および/または式(9)で示される化合物に加えて、下記式(10)～(13)のいずれかで示される化合物を縮合重合させることにより前記式(1)で示される繰り返し単位に加えて、式(4)、式(5)、式(6)または式(7)の繰り返し単位を一つ以上有する高分子化合物を製造することができる。



式中、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{11} 、 c 、 X_1 および X_2 は前記と同じ意味を表す。
 Y_5 および Y_6 はそれぞれ独立に縮合重合反応に関与する置換基を示す。

本発明に用いる高分子化合物の製造方法において、縮合重合させる反応としては、上記式(10)～(13)で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基に応じて、既知
5 の縮合反応を用いることができる。

本発明に用いる高分子化合物の製造方法としては、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Yamamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、 $FeCl_3$ 等の酸化剤により重合する方法、
10 電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

本発明に用いる高分子化合物が主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物とのWittig反応による重合、ホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物同士のWittig反応による重合、ホルミル基を有する化合物とホスホネートメチル基を有する化合物とのHoner反応による重合、ホルミル基とホスホネートメチル基とを有する化合物同士のHoner反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による重合、モノハロゲン化メチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の脱ハロゲン
20 化水素法による重縮合、スルホニウムメチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物とのKnoevenagel反応による重合などの方法、ホルミル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のMcMurry反応による重合などの方法が例示される。

本発明に用いる高分子化合物が主鎖に三重結合を有する場合には、例えば、Heck
25 反応、Sonogashira反応が利用できる。

これらのうち、Suzukiカップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Yamamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、Wittig反応によ

る重合、H e c k 反応による重合、S o n o g a s h i r a 反応による重合およびK n o e v e n a g e l 反応による重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

より具体的に、反応条件について述べる。

W i t t i g 反応、H o r n e r 反応、K n o e v e n g e l 反応などの場合は、化合
5 物の官能基に対して当量以上、好ましくは1～3当量のアルカリを用いて反応させる。
。アルカリとしては、特に限定されないが、例えば、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウムエチラート、リチウムメチラートなどの金属アルコラートや、水素化ナトリウムなどのハイドライド試薬、ナトリウムアミド等のアミド類等を用いることができる。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラ
10 ヒドロフラン、ジオキサン、トルエン等が用いられる。反応の温度は、通常は室温から150℃程度で反応を進行させることができる。反応時間は、例えば、5分間～40時間であるが、十分に重合が進行する時間であればよく、また反応が終了した後に長時間放置する必要はないので、好ましくは10分間～24時間である。反応の際の濃度は、
希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなるので、約0.01
15 w t %～溶解する最大濃度の範囲で適宜選択すればよく、通常は、0.1 w t %～30 w t %の範囲である。W i t t i g 反応については、“オルガニック リアクションズ (O r g a n i c R e a c t i o n s)”，第14巻，270～490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (J o h n W i l e y & S o n s , I n c .)，1965年等に記載されている。また、K n o e v e n a g e l，W i t t i g，脱ハロゲン化水
20 素反応については、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (M a k r o m o l . C h e m . , M a c r o m o l . S y m p .)，第12巻，229頁（1987年）に記載されている。

H e c k 反応の場合は、パラジウム触媒を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在
下で、モノマーを反応させる。N、N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドン
25 などの比較的沸点の高い溶媒を用い、反応温度は、80～160℃程度、反応時間は、1時間から100時間程度である。H e c k 反応については、例えば、ポリマー (P o l y m e r)，第39巻，5241～5244頁（1998年）に記載されている。

S o n o g a s h i r a 反応の場合は、一般的には、パラジウム触媒およびヨウ化第

一銅を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、N、N-ジメチルホルムアミド、アミン系溶媒またはエーテル系溶媒などを用いて、モノマーを反応させる。反応条件やモノマーの縮合重合反応に関与する置換基の反応性によるが、通常反応温度は-50~120℃程度、反応時間は1時間から100時間程度である。Sonogashira反応については、例えば、Tetrahedron Letters, 第40巻, 3347-3350頁(1999年)、Tetrahedron Letters, 第16巻, 4467-4470頁(1975年)に記載されている。

Suzuki反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム[テトラキス(トリフェニルホスフィン)]、パラジウムアセテート類などを用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウムなどの無機塩をモノマーに対して当量以上、好ましくは1~10当量加えて反応させる。無機塩を水溶液として、2相系で反応させてもよい。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどが例示される。溶媒にもよるが50~160℃程度の温度が好適に用いられる。溶媒の沸点近くまで昇温し、環流させてもよい。反応時間は1時間から200時間程度である。

Suzuki反応については、例えば、ケミカル レビュー (Chem. Rev.), 第95巻, 2457頁(1995年)に記載されている。

ゼロ価ニッケル錯体を用いる場合について説明する。ゼロ価ニッケル錯体として、ゼロ価ニッケル錯体を使う方法と、ニッケル塩を還元剤の存在下で反応させ、系内でゼロ価ニッケルを生成させる方法がある。

ゼロ価ニッケル錯体としては、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケルなどが例示され、中でも、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)が、汎用性で安価という観点で好ましい。

また、中性配位子を添加することが、収率向上の観点から好ましい。

ここに、中性配位子とは、アニオンやカチオンを有していない配位子であり、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子；トリフェニルホスフィン、トリト

リルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが例示され、汎用性、安価の点で含窒素配位子が好ましく、2, 2'-ビピリジルが高反応性、高収率の点で特に好ましい。特に、重合体の収率向上の点から、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を含む系に中性配位子として2, 2'-ビピリジルを加えた系が好ましい。系内でゼロ価ニッケルを生成させる方法においては、ニッケル塩として塩化ニッケル、酢酸ニッケル等が挙げられる。還元剤としては、亜鉛、水素化ナトリウム、ヒドラジンおよびその誘導体、リチウムアルミニウムハイドライドなどが上げられ、必要に応じて添加物として、よう化アンモニウム、よう化リチウム、よう化カリウム等が用いられる。

10 中でも、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 および Y_6 がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基であり、ゼロ価ニッケル錯体存在下で縮合重合する製造方法が好ましい。

この場合、原料化合物としては、ジハロゲン化化合物、ビス(アルキルスルホネート)化合物、ビス(アリールスルホネート)化合物、ビス(アリールアルキルスルホネート)化合物あるいはハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリールスルホネート化合物、ハロゲン-アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物、アリールスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物が挙げられる。

20 中でも、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 および Y_6 がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、 $-B(OH)_2$ 、またはホウ酸エステル基であり、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計(J)と、 $-B(OH)_2$ およびホウ酸エステル基のモル数の合計(K)の比が実質的に1(通常 K/J は0.7から1.2の範囲)であり、ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合する製造方法が好ましい。

この場合、原料化合物の具体的な組み合わせとしては、ジハロゲン化化合物、ビス(アルキルスルホネート)化合物、ビス(アリールスルホネート)化合物、ビス(アリー

ルアルキルスルホネート）化合物とジホウ酸化合物、ジホウ酸エステル化合物が挙げられる。あるいはハロゲン－ホウ酸化合物、ハロゲン－ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート－ホウ酸化合物、アルキルスルホネート－ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート－ホウ酸化合物、アリールスルホネート－ホウ酸エステル化合物、アリールアルキルスルホネート－ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート－ホウ酸エステル化合物が挙げられる。

本発明に用いるの高分子化合物の製造に使用する有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、S u z u k iカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

また、重合反応を進行させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

重合時間は、重合の種類にもよるが、通常5分間～200時間程度であるが、製造コストの点から、10時間以内が好ましい。

重合温度は、重合の種類にもよるが、通常－50～160℃程度であるが、高収率、低加熱費の点から、20～100℃が好ましい。

本発明に用いる高分子化合物を有機EL素子に用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等、カラムクロマトグラフィーの方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、酸洗浄、アルカリ洗浄、中和、水洗浄、有機溶媒洗浄、再沈殿、遠心分離、抽出、カラムクロマトグラフィー、透析などの慣用の分離操作、精製操作、乾燥その他の操作による純化処理をすることが好ましい。

本発明の有機EL素子は、陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発光

層と該陽極との間に、高分子化合物を含む層（L）を有し、該高分子化合物が上記式（1）で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする。層（L）の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1 nm～1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

高分子化合物を含む層（L）が、正孔注入・輸送層であってもよく、

高分子化合物を含む層（L）が、正孔注入・輸送層に接していてもよい。

ここで、正孔注入層とは、陽極から正孔注入を受け付け輸送する層、正孔輸送層とは、発光層へ正孔を注入輸送する層のことを指す。陽極と発光層の間に一層しかない場合は、その層を正孔注入層、正孔輸送層、または正孔注入・輸送層いずれの名称で指しても構わない。

層（L）の形成方法としては、例えば、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法が好ましい。

印刷法等で用いるインク組成物としては、少なくとも本発明に示される1種類の高分子化合物が含有されていればよく、また本発明の高分子化合物以外に正孔輸送材料、発光材料、溶媒、安定剤などの添加剤を含んでいてもよい。

該インク組成物中における本発明の高分子化合物の割合は、溶媒を除いた組成物の全重量に対して20 wt %～100 wt %であり、好ましくは40 wt %～100 wt %である。

またインク組成物中に溶媒が含まれる場合の溶媒の割合は、組成物の全重量に対して1 wt %～99.9 wt %であり、好ましくは60 wt %～99.5 wt %であり、さらに好ましくは80 wt %～99.0 wt %である。

インク組成物の粘度は印刷法によって異なるが、インクジェットプリント法などイン

ク組成物中が吐出装置を経由するもの場合には、吐出時の目づまりや飛行曲がりを防止するために粘度が25℃において1～20 mPa・sの範囲であることが好ましい。

インク組成物として用いる溶媒としては特に制限はないが、該インク組成物を構成する溶媒以外の材料を溶解または均一に分散できるものが好ましい。該インク組成物を構成する材料が非極性溶媒に可溶なものである場合に、該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

10 本発明の有機EL素子において、発光層（発光する機能を有する層）の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1 nm～1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

発光層は陽極から注入されたホールと陰極から注入された電子が再結合し、再結合エネルギーにより、有機物の共役分子からなる発光材料が発光する領域である層である。発光材料とは発光層に用いる材料（蛍光および／または燐光を示す材料）のことをいう。発光材料としては、低分子発光材料であっても高分子発光材料であってもよい。また高分子発光材料と低分子発光材料の混合物を用いてもよい。低分子発光材料の場合、一般的には蒸着プロセスで発光層が形成される。

20 高分子発光材料の場合は、層（L）と同様に溶液プロセスによって発光層を形成することができる点で好ましい。

高分子発光材料としては、π共役系高分子であっても非共役系高分子であっても、また、単独重合体であっても共重合体でもよく、π共役系高分子としては例えば、ポリフルオレン〔例えば、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）第30巻、L1941頁（1991年）〕、ポリパラフェニレン〔例えば、アドバンスド・マテリアルズ（Adv. Mater.）第4巻、36頁（1992年）〕、ポリピロール、ポリピリジン、ポリアニリン、ポリチオフェン等のポリアリーレン系

；ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン等のポリアリーレンビニレン系（例えば、WO 98/27136号公開明細書）

；ポリフェニレンサルファイド、ポリカルバゾール等が挙げられる。

また、発光共役デンドリマーも挙げられる（例えば、電子材料2003年12月号P
5 40～44）。

非共役系高分子化合物は、低分子系色素の材料を高分子化したもので、例えばポリビニルカルバゾールが挙げられる。

低分子発光材料としては、「有機ELのすべて」（城戸淳二著、日本実業出版社2003年2月20日 初版発行）167～174Pに示されるように、それ自身は発光能力は低い
10 力は低い、製膜性が高く、発光能力の高い他のものを混合して用いる材料（ホスト材料）、及び、それ自身は発光能力が高いが、単独では製膜できない発光材料（ゲスト材料）の2つがある。ホスト材料としては代表的にはアルミニウム錯体（Alq3）、ジスチリルアリーレン誘導体などが挙げられる。ホスト材料としては、上記高分子材料を用いても良い。ゲスト材料はホストに微量混合して用いるためドーパント色素と呼ばれる。
15 ドーパント色素としては発光量子収率が高いことが要求され、蛍光性材料や、燐光性材料が挙げられる。ホスト／ドーパントの組み合わせにおける発光機構としては、電子とホールの再結合がホスト分子上で起こり、まずホストが励起状態になり、励起エネルギーがドーパント分子に移動してドーパント分子が励起、発光する「エネルギー移動機構」と、電子とホールがドーパント分子上で再結合し、直接ドーパントが励起され発光する「直接再結合励起」の2つの機構がある。いずれの場合もホスト分子の励起エネルギーレベルが、ドーパント分子のエネルギーレベルよりも高いことが要求される。また、ホストがゲスト無しでも発光する場合は、必ずしもゲストは必要無い。

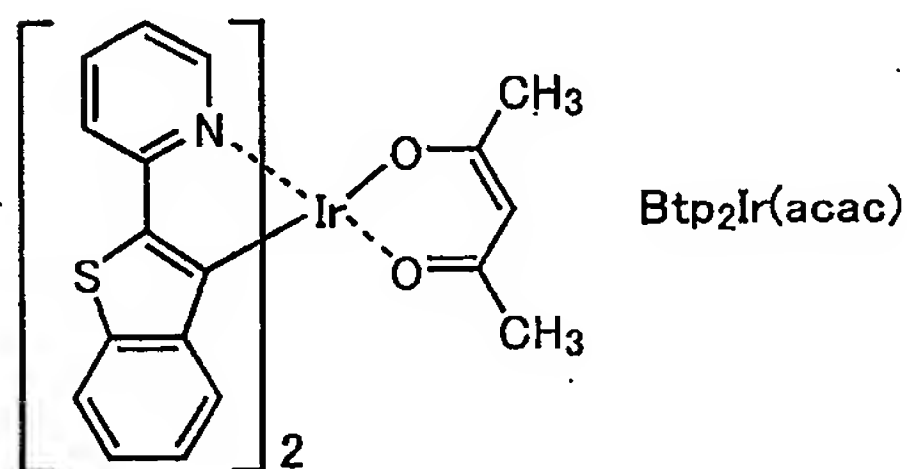
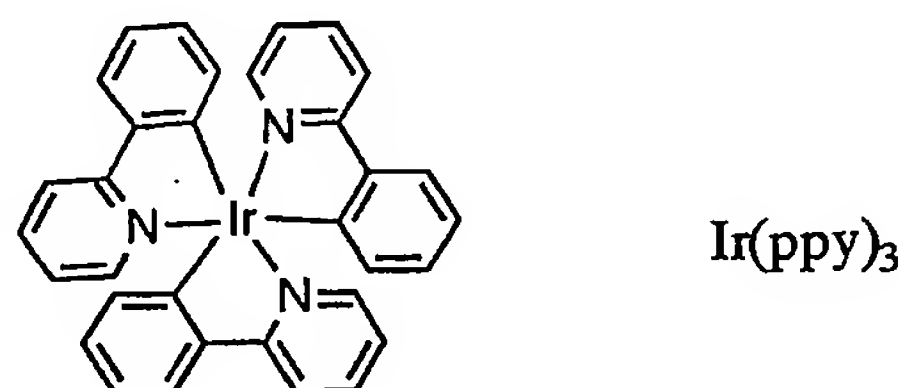
低分子の蛍光材料としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサントゲン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。
25

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載

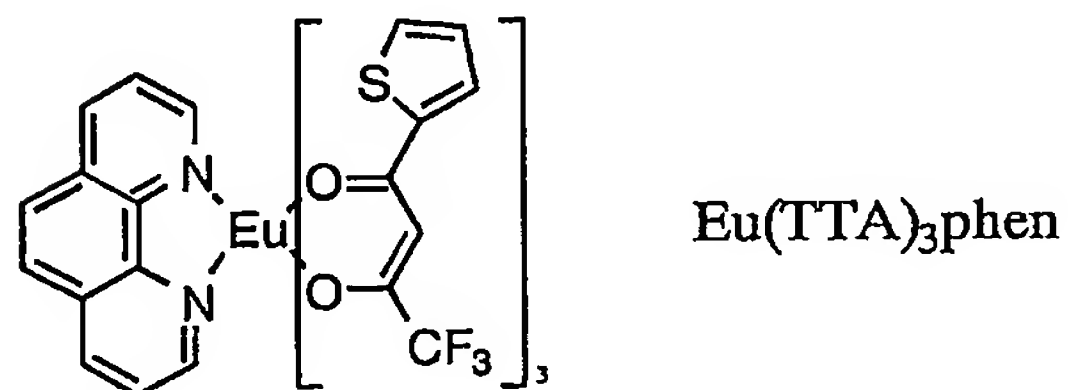
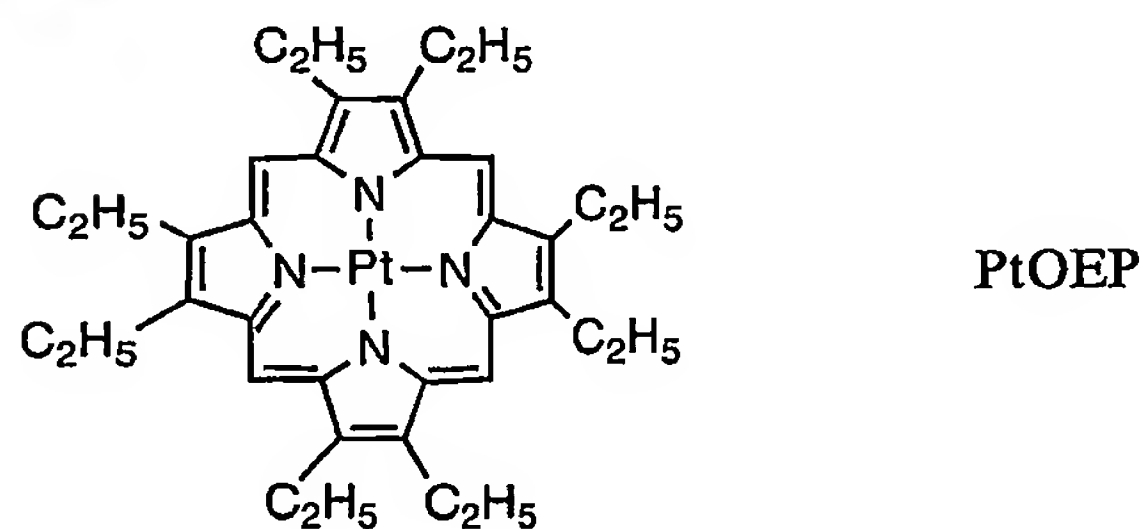
されているもの等、公知のものが使用可能である。

低分子の燐光材料としては、例えば、イリジウムを中心金属とする Ir(ppy)_3 、 $\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$ 、白金を中心金属とする PtOEP 、ユーロピウムを中心金属とする $\text{Eu(TTA)}_3\text{phen}$ 等の三重項発光錯体が挙げられる。

5



10



- 15 三重項発光錯体として具体的には、例えばNature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、

Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852、Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1883 (1995)などに記載されている。

発光層はさらに正孔輸送材料、電子輸送材料を含んでいてもよい。

発光層において、高分子発光材料と正孔輸送性材料を混合する場合には、その混合物
5 全体に対して、正孔輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは
5wt%～60wt%である。高分子発光材料と電子輸送性材料を混合する場合には、
その混合物全体に対して電子輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好
ましくは5wt%～60wt%である。

混合する正孔輸送性材料あるいは電子輸送性材料としては、公知の低分子化合物や高
10 分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。高分子化合物の
正孔輸送性材料、電子輸送性材料および発光材料としては、WO99/13692、W
O99/48160、GB2340304A、WO00/53656、WO01/19
834、WO00/55927、GB2348316、WO00/46321、WO0
0/06665、WO99/54943、WO99/54385、US5777070
15 、WO98/06773、WO97/05184、WO00/35987、WO00/
53655、WO01/34722、WO99/24526、WO00/22027、
WO00/22026、WO98/27136、US573636、WO98/212
62、US5741921、WO97/09394、WO96/29356、WO96
/10617、EP0707020、WO95/07955、特開平2001-181
20 618、特開平2001-123156、特開平2001-3045、特開平2000
-351967、特開平2000-303066、特開平2000-299189、特
開平2000-252065、特開平2000-136379、特開平2000-10
4057、特開平2000-80167、特開平10-324870、特開平10-1
14891、特開平9-111233、特開平9-45478等に記載されているポリ
25 フルオレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレン、その誘導体および共重合体
、ポリアリーレンビニレン、その誘導体および共重合体、芳香族アミンおよびその誘導
体の（共）重合体が例示される。

また、発光層は、本発明の層（L）に用いる、上記式（I）の繰り返し単位を有する

高分子化合物を含んでいてもよい。

層（L）を、発光層とに接して設ける場合であって特に、両方の層を塗布法により形成する場合、2つの層の材料が混合して素子の特性等に対して好ましくない影響を与える場合がある。

5 層（L）を塗布法で形成した後、発光層を塗布法で形成する場合、2つの層の材料の混合を少なくする方法としては、層（L）を塗布法で形成した後、該層（L）を加熱して発光層作成に用いる有機溶媒に対して不溶化した後、発光層を形成する方法があげられる。加熱の温度は通常150℃～300℃程度であり時間は通常1分～1時間程度である。

10 この場合、加熱により溶媒不溶化しなかった成分を除くため、加熱した後、発光層を形成する前に、層（L）を発光層に用いられる有機溶媒でリンスすることで取り除くことができる。加熱による溶媒不溶化が十分に行われた場合は、有機溶媒によるリンスが省略できる。加熱による溶媒不溶化が十分に行われるためには、式（1）で示される繰り返しを有する高分子化合物として分子内に少なくとも一つの重合可能な基を含むものを
15 用いることが好ましい。さらには重合可能な基の数が、分子内の繰り返し単位の数に対して5%以上であることが好ましい。

本発明の有機EL素子は、陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発光層と該陽極との間に、上記式（1）で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を含む層（L）を有することを特徴とするが、通常は、本陽極および陰極の少なくとも一方が
20 透明または半透明である。陽極側が透明または半透明であることが好ましい。

該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（NESEAなど）や、金、白金、銀、銅等が用いられ、
25 ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

本発明の有機EL素子で用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ペリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該有機EL素子を保護する保護層を装着してもよい。該有機EL素子を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを

用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい

本発明の有機EL素子としては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けたもの、陽極と層(L)との間に、正孔輸送層(正孔を輸送する機能を有する層)を設けた有機EL素子、陰極と発光層との間に、電子輸送層(電子を輸送する機能を有する層)を設け、かつ陽極と層(L)との間に、正孔輸送層を設けた有機EL素子等が挙げられる。

本発明の有機EL素子としては、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- 15 a) 陽極／層(L)／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／層(L)／発光層／陰極
- c) 陽極／層(L)／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／層(L)／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が接して積層されていることを示す。以下同じ。)

20 本発明の有機EL素子が正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送性材料としては、ポリピニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

具体的には、該正孔輸送性材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2

— 209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送性材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送性材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。

また、低分子化合物の正孔輸送性材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。低分子の正孔輸送性材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送性材料の構造を有するものが好適に

用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送性材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送性材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

本発明の有機EL素子が電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送性材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

具体的には、特開昭 6 3 - 7 0 2 5 7 号公報、同 6 3 - 1 7 5 8 6 0 号公報、特開平 2 - 1 3 5 3 5 9 号公報、同 2 - 1 3 5 3 6 1 号公報、同 2 - 2 0 9 9 8 8 号公報、同 3 - 3 7 9 9 2 号公報、同 3 - 1 5 2 1 8 4 号公報に記載されているもの等が例示される。

- 5 これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または 8 - ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノ
10 ン、トリス (8 - キノリノール) アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送性材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、上記の高分子バインダーを併用してもよい。

- 15 溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および／または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が
20 例示される。

- 溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることがで
25 きる。

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って

、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2 nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

10 積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

本発明の有機EL素子は、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を有していてもよくその例として、陰極に隣接して電荷注入層を設けたもの、陽極に隣接して電荷注入層を設けたものが挙げられる。

15 例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

e) 陽極／電荷注入層／層(L)／発光層／陰極

f) 陽極／層(L)／発光層／電荷注入層／陰極

g) 陽極／電荷注入層／層(L)／発光層／電荷注入層／陰極

h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／層(L)／発光層／陰極

20 i) 陽極／正孔輸送層／層(L)／発光層／電荷注入層／陰極

j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／層(L)／発光層／電荷注入層／陰極

k) 陽極／電荷注入層／層(L)／発光層／電子輸送層／陰極

l) 陽極／層(L)／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

m) 陽極／電荷注入層／層(L)／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

25 n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／層(L)／発光層／電子輸送層／陰極

o) 陽極／正孔輸送層／層(L)／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／層(L)／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送性材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層
5 などが例示される。

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 以下がさらに好ましい。

10 通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、
15 リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば 1 nm ～ 100 nm であり、 2 nm ～ 50 nm が好ましい。

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく
20 、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

25 本発明の有機EL素子は、膜厚 2 nm 以下の絶縁層を有していてもよい。

膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた有機EL素子としては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁

層を設けたもの、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けたものが挙げられる。

具体的には、以下の q) ~ a b) の構造が挙げられる。

q) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／層 (L) ／発光層／陰極

r) 陽極／層 (L) ／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

5 s) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／層 (L) ／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

t) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／層 (L) ／発光層／陰極

u) 陽極／正孔輸送層／層 (L) ／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

v) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／層 (L) ／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

w) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／層 (L) ／発光層／電子輸送層／陰極

x) 陽極／電子ブロック層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

y) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／層 (L) ／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

15 z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／層 (L) ／発光層／電子輸送層／陰極

a a) 陽極／正孔輸送層／層 (L) ／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

a b) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／層 (L) ／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

上記 a) ~ ab) においては、発光層と層 (L) が接した例を示したが、本発明の例としては、a) ~ ab) において発光層と層 (L) の間に他の層を有する素子も挙げられる。

具体的には以下の a c) の構造が挙げられる。

a c) 陽極／層 (L) ／正孔輸送層／発光層／陰極

25 本発明の有機 EL 素子を形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

本発明の有機EL素子は面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。

本発明の有機EL素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にOn/Offできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、
10 ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極とともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる発光材料を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は
15 、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

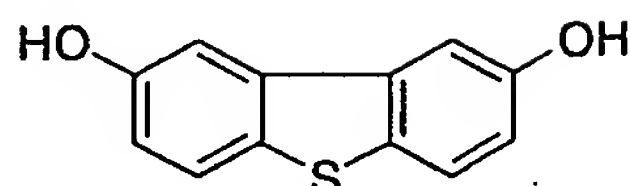
さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

20 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ポリスチレン換算の数平均分子量はSECにより求めた。

25 カラム： TOSOH TSKgel SuperHM-H (2本) + TSKgel SuperH2000 (4.6mm I.d. × 15cm)、検出器：RI (SHIMADZU RID-10A)を使用。移動相はクロロホルムまたはテトラヒドロフラン (THF) を用いた。

合成例 1 (化合物Aの合成)



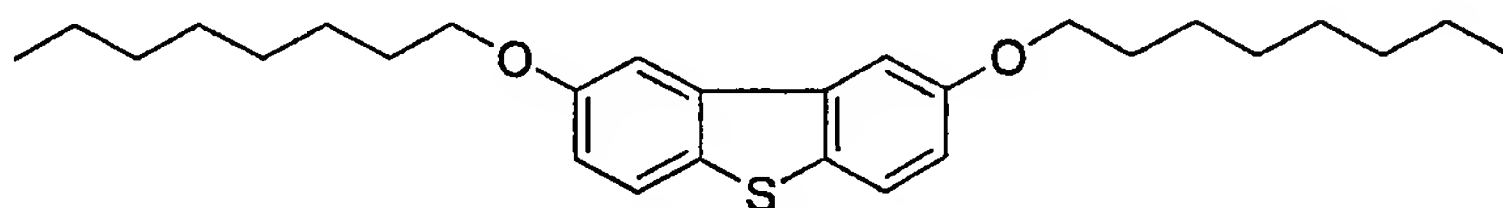
化合物A

不活性雰囲気下1 lの四つ口フラスコに2, 8-ジプロモジベンゾチオフェン 7 g
とTHF 280 mlを入れ、室温で攪拌、溶かした後、 -78°C まで冷却した。n-
5 ブチルリチウム 29 ml (1.6モルヘキサン溶液)を滴下した。滴下終了後、温度
を保持したまま2時間攪拌し、トリメトキシボロン酸 13 gを滴下した。滴下終了後
、ゆっくり室温まで戻した。3時間室温で攪拌後、TLCで原料の消失を確認した。5
%硫酸 100 mlを加えて反応を終了させ、室温で12時間攪拌した。水を加えて洗
10 浄し、有機層を分液した。溶媒を酢酸エチルに置換した後、30%過酸化水素水 5 m
lを加え、 40°C で5時間攪拌した。その後有機層を分液し、10%硫酸アンモニウム
鉄(II)水溶液で洗浄後乾燥、溶媒を留去することにより、茶色の固体 4.43 gを
得た。LC-MS測定からは二量体などの副生成物も生成しており、化合物Aの純度は
77%であった(LC面百)。

MS (APCI (-)) : $(\text{M}-\text{H})^{-}$ 215

15

合成例2 (化合物Bの合成)



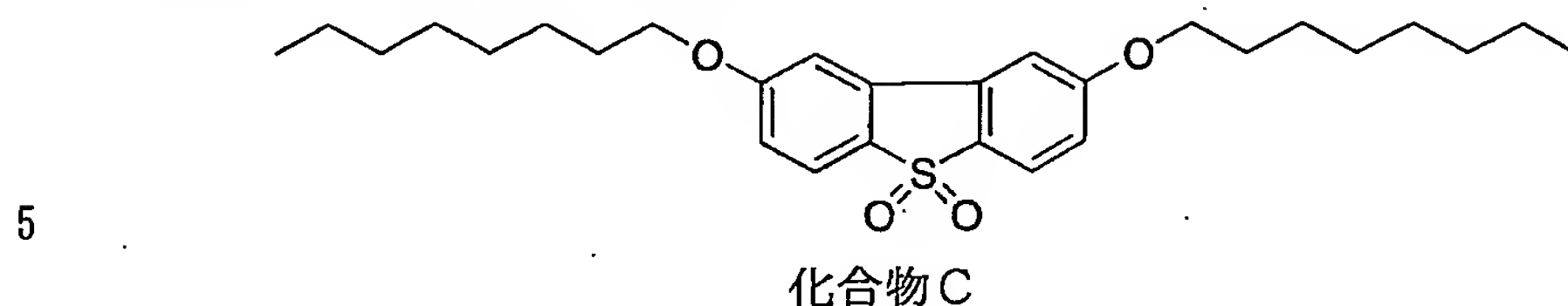
化合物B

不活性雰囲気下で200 mlの三つ口フラスコに化合物A 4.43 gと臭化n-オク
20 チル 25.1 g、および炭酸カリウム 12.5 g (23.5 mmol)を入れ、溶
媒としてメチルイソブチルケトン 50 mlを加えて 125°C で6時間加熱還流した。
反応終了後、溶媒を留去、クロロホルムと水を加えて、有機層を分液し、さらに水で2
回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(展開溶媒: トルエン/
シクロヘキサン=1/10)で精製することにより、8.49 g (LC面百97%、収
25 率94%)の化合物Bを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.91 (t, 6H)、1.31~1.90 (m, 24H)、4.08 (t, 4H)、7.07 (dd, 2H)、7.55 (d, 2H)、7.68 (d, 2H)

合成例3 (化合物Cの合成)



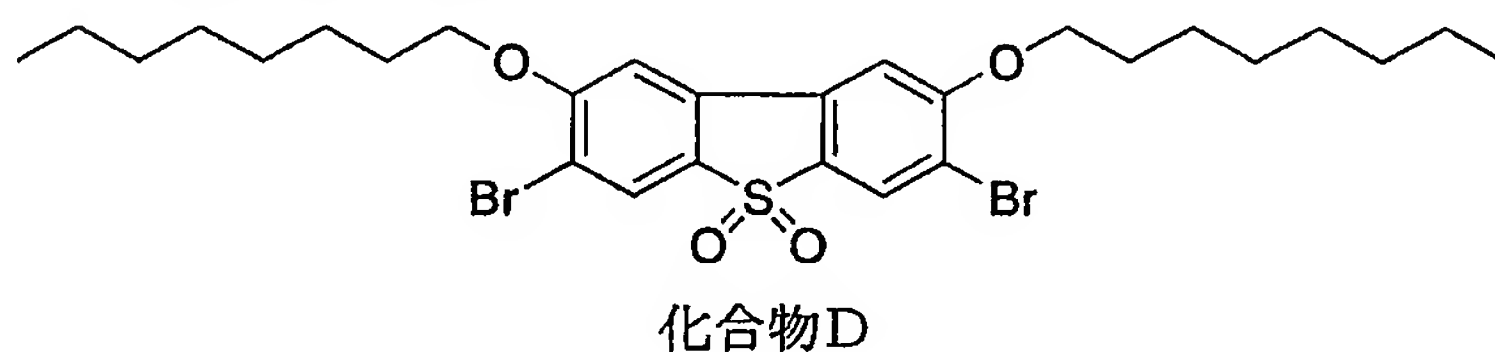
100ml三口フラスコに化合物B 6.67gと酢酸 40mlを入れ、オイルバスでバス温度140℃まで昇温した。続いて、30%過酸化水素水 13mlを冷却管から加え、1時間強く攪拌した後、冷水180mlに注いで反応を終了させた。クロロホルムで抽出、乾燥後溶媒を留去することによって、6.96g (LC面百90%、収率97%)の化合物Cを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 0.90 (t, 6H)、1.26~1.87 (m, 24H)、4.06 (t, 4H)、7.19 (dd, 2H)、7.69 (d, 2H)、7.84 (d, 2H)

15 MS (APCI (+)) : (M+H) $^+$ 473

合成例4 (化合物Dの合成)



20 不活性雰囲気下200ml四口フラスコに化合物C 3.96gと酢酸/クロロホルム=1:1混合液 15mlを加え、70℃で攪拌し、溶解させた。続いて、臭素 6.02gを上記の溶媒 3mlに溶かして加え、3時間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて未反応の臭素を除き、クロロホルムと水を加えて、有機層を分液し乾燥した。溶媒を留去し、シリカゲルカラム (展開溶媒: クロロホルム/ヘキサン=1/4) で精製することにより、4.46g (LC面百98%、収率84%)の化合物Dを

25

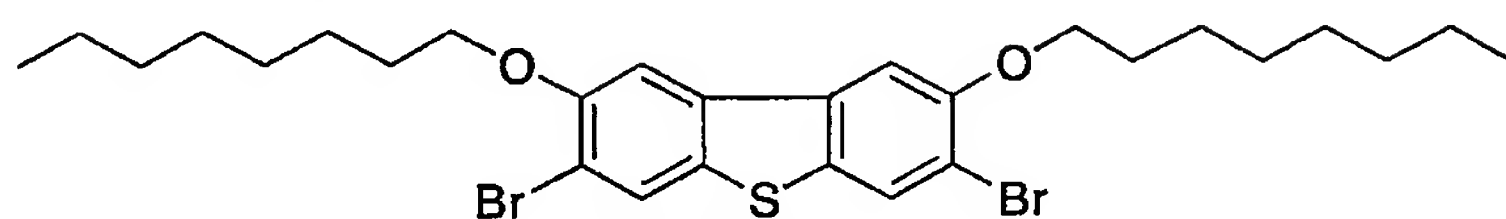
得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 0.95 (t, 6H)、1.30~1.99 (m, 24H)、4.19 (t, 4H)、7.04 (s, 2H)、7.89 (s, 2H)

5 MS (FD⁺) M⁺ 630

合成例5 (化合物Eの合成)



化合物E

10 不活性雰囲気下200ml三つ口フラスコに化合物D 3.9gとジエチルエーテル
50mlを入れ、40℃まで昇温、攪拌した。水素化アルミニウムリチウム 1.17gを少量ずつ加え、5時間反応させた。水を少量ずつ加えることによって過剰な水素化アルミニウムリチウムを分解し、36%塩酸 5.7mlで洗浄した。クロロホルム、水を加えて、有機層を分液し乾燥した。シリカゲルカラム (展開溶媒: クロロホルム
15 /ヘキサン=1/5) で精製することにより、1.8g (LC面百99%、収率49%)の化合物Eを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz/ CDCl_3) :

δ 0.90 (t, 6H)、1.26~1.97 (m, 24H)、4.15 (t, 4H)、7.45 (s, 2H)、7.94 (s, 2H)

20 MS (FD⁺) M⁺ 598

MS (APCI (+)) 法によれば、615、598にピークが検出された。

合成例6

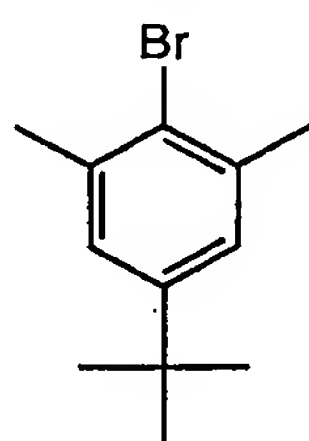
(高分子化合物1の合成)

25 2,7-ジブロモ-9,9-ジオクチルフルオレン (26g、0.047mol)、
2,7-ジブロモ-9,9-ジイソペンチルフルオレン (5.6g、0.012mol)
) および2,2'-ビピリジル (22g、0.141mol) を脱水したテトラヒドロ

フラン 1 6 0 0 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス（1，5－シクロオクタジエン）ニッケル（0） $\{ \text{Ni}(\text{COD})_2 \}$ （40 g、0.15 mol）を加え、60℃まで昇温し、8時間反応させた。反応後、この反応液を室温（約25℃）まで冷却し、25%アンモニア水 2 0 0 mL／メタノール 1 2 0 0 mL／イオン交換水 1 2 0 0 mL 混合溶液中に滴下して30分間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して風乾した。その後、トルエン 1 1 0 0 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をメタノール 3 3 0 0 mL に滴下して30分間攪拌した。析出した沈殿をろ過し、メタノール 1 0 0 0 mL で洗浄した後、5時間減圧乾燥した。得られた共重合体の収量は20 gであった（以後、高分子化合物1と呼ぶ）。高分子化合物1のポリスチレン換算の平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 9.9 \times 10^4$ 、 $M_w = 2.0 \times 10^5$ であった（移動相：クロロホルム）。

合成例 7

<4－t－ブチル－2，6－ジメチルプロモベンゼンの合成>



15

不活性雰囲気下で、500 mL の3つ口フラスコに酢酸 2 2 5 g を入れ、5－t－ブチル－m－キシレン 2 4. 3 g を加えた。続いて臭素 3 1. 2 g を加えた後、15～20℃で3時間反応させた。

反応液を水 5 0 0 mL に加え析出した沈殿をろ過した。水 2 5 0 mL で2回洗浄し、白色の固体 3 4. 2 g を得た。

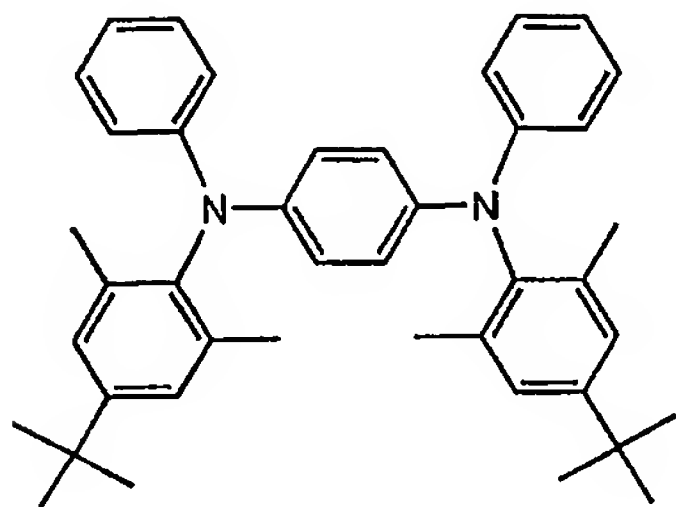
$^1\text{H-NMR}$ （300 MHz / CDCl_3 ）：

δ (ppm) = 1. 3 [s, 9H]、2. 4 [s, 6H]、7. 1 [s, 2H]

MS (FD⁺) M^+ 241

25 合成例 8

(N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス (4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの合成)



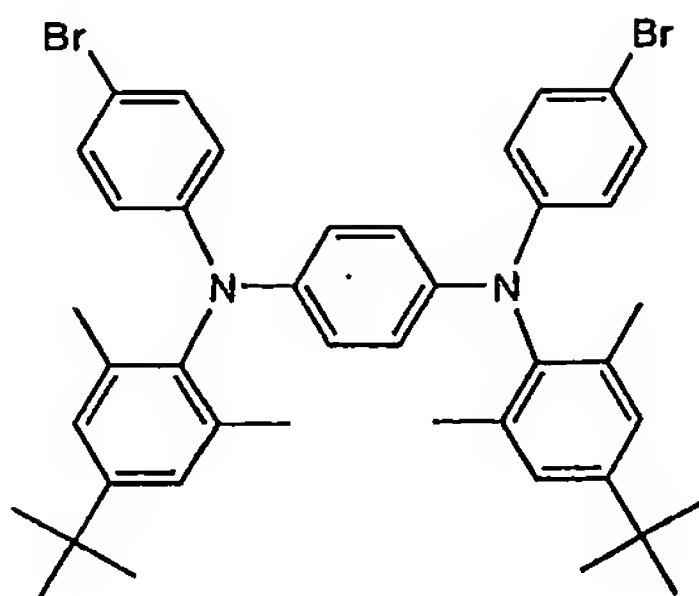
- 5 不活性雰囲気下で、100mlの3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン36mlを入れ、トリ (*t*-ブチル) ホスフィン0.63gを加えた。続いてトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム0.41g、上記の4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルブROMOベンゼン9.6g、*t*-ブトキシナトリウム5.2g、N, N' -ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン4.7gを加えた後、100℃で3時間反応させた。
- 10 反応液を飽和食塩水300mlに加え、約50℃に温めたクロロホルム300mlで抽出した。溶媒を留去した後、トルエン100mlを加えて、固体が溶解するまで加熱、放冷した後、沈殿をろ過し、白色の固体9.9gを得た。

合成例9

- 15 (N, N' -ビス (4-ブROMOフェニル) -N, N' -ビス (4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミンの合成)

- 不活性雰囲気下で、1000mlの3つ口フラスコに脱水N, N-ジメチルホルムアミド350mlを入れ、上記のN, N' -ジフェニル-N, N' -ビス (4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -1, 4-フェニレンジアミン 5.2gを溶解した後、
- 20 、氷浴下でN-ブROMOSクシンイミド3.5g/N, N-ジメチルホルムアミド溶液を滴下し、一昼夜反応させた。

反応液に水150mlを加え、析出した沈殿をろ過し、メタノール50mlで2回洗浄し白色の固体4.4gを得た。



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / THF- d_8) :

δ (ppm) = 1.3 [s, 18H]、2.0 [s, 12H]、6.6~6.7 [d, 4H]、6.8~6.9 [br, 4H]、7.1 [s, 4H]、7.2~7.3 [d, 4H]

MS (FD $^+$) M^+ 738

合成例 10

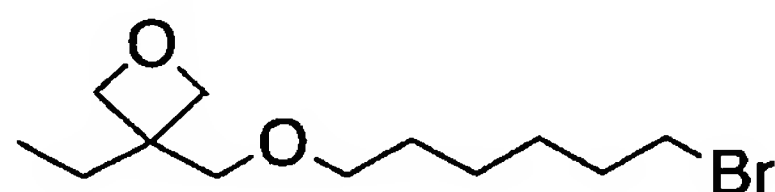
(高分子化合物 2 の合成)

- 10 前記化合物 E (5.4 g、9 mmol)、上記 N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン (4.5 g、6 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (5.1 g、33 mmol) を脱水したテトラヒドロフラン 420 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロ
- 15 オクタジエン) ニッケル (0) {Ni(COD) $_2$ } (9.0 g、33 mmol) を加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25%アンモニア水 150 mL / メタノール 1500 mL / イオン交換水 600 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 450 mL に溶解させた。その後、1 N 塩酸 450 mL を
- 20 加えて 1 時間攪拌し、水層を除去し、有機層に 4%アンモニア水 450 mL を加え、1 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 1350 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 400 mL に溶解させた。その後、アルミナカラム (アルミナ量 100 g) を通して精製を行い、回収したトル

エン溶液をメタノール1350 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体（以後、高分子化合物2と呼ぶ）の収量は5.5 gであった。ポリスチレン換算の平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.0 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.8 \times 10^5$ であった（移動相：クロロホルム）。

5

合成例 11（化合物Fの合成）



化合物F

アルゴン置換した11三つ口フラスコにイオン交換水163 mLを入れ、水酸化ナトリウム 85.2 g (2.13 mol) を少量ずつ加えて攪拌、溶解させた。続いて臭化テトラブチルアンモニウム12.5 g (0.04 mol)、を入れ、3-エチル-3-オキセタンメタノール15 g (0.13 mol)、1,6-ジブromoヘキサン94.5 g (0.39 mol)、およびヘキサン128 mLを加え、室温で9時間反応後、80℃に昇温して1時間反応させた。室温まで冷却後、ヘキサンで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。減圧蒸留で精製することにより、無色透明なオイル 32.4 gを得た。

15

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

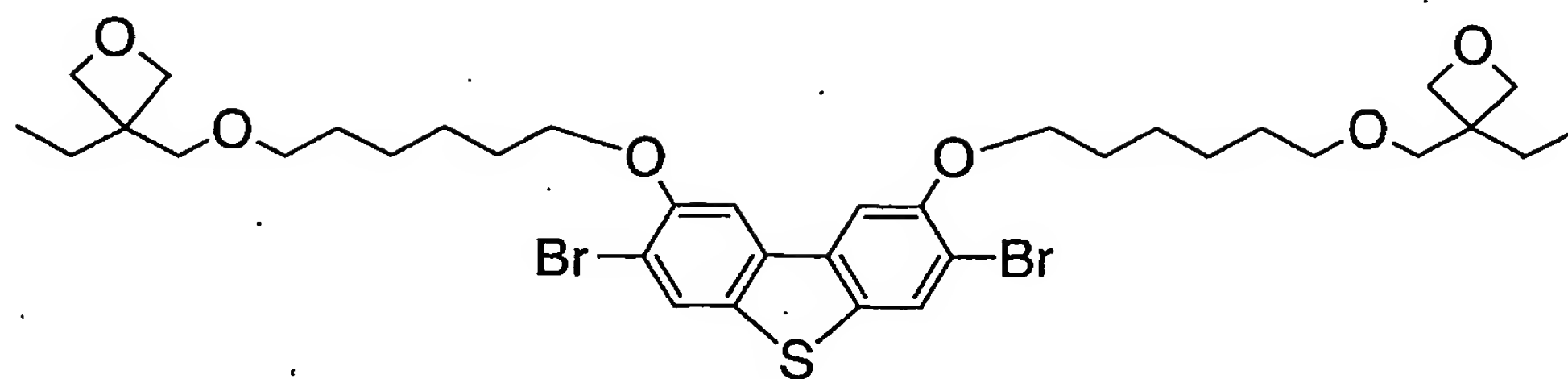
δ 0.89 (t, 3H)、1.35~1.92 (m, 10H)、3.42 (m, 4H)、4.38 (d, 2H)、4.45 (d, 2H)

GC-MS : 279

20

合成例 12

化合物Gの合成



化合物G

アルゴン置換した500ml三つ口フラスコに2, 8-ジヒドロキシー-3, 7-ジブ
 ロモチオフェン7.7g (20.6mmol)、炭酸カリウム7.40g (53.5m
 5 mol)、およびN, N-ジメチルホルムアミド160mlを入れ、室温で20分間ア
 ルゴンをバブリングする。続いて化合物F 16.1g (57.6mmol)を入れ、さ
 らに室温で10分間アルゴンをバブリングする。100℃に昇温し、3時間攪拌後、1
 65℃で4時間攪拌した。酢酸エチルで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥後、シリ
 カゲルカラム（トルエン：酢酸エチル＝5：1）で精製し、再度シリカゲルカラム（ト
 10 ルエン：酢酸エチル＝10：1）で精製することにより、黄色のオイル4.09gを得
 た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3) :

δ 0.88 (t, 6H)、1.44~1.98 (m, 20H)、3.49 (m, 4
 H)、4.16 (t, 4H)、4.38 (d, 2H)、4.45 (d, 2H)、7.4
 15 5 (s, 2H)、7.94 (s, 2H)

MSスペクトルを測定した結果、ESI法で[M+K]に相当する809の質量数が
 検出された。

合成例13

20 高分子化合物3の合成

化合物G 116mg、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-
 t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン 102
 7mg、および2, 2'-ビピリジル 575mgを反応容器に仕込んだ後、反応系内
 を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気した
 25 テトラヒドロフラン（脱水溶媒）30.8gを加えた。次に、この混合溶液に、ビス（

1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) を1007mg加え、60℃で3.3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水9.0g/メタノール94.8g/イオン交換水50.0g混合溶液中にそそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を、ろ過することにより回収し、55℃で2時間減圧乾燥した。次に、この沈殿をトルエン26.0gに溶解し、ろ紙で不要物を除去、ろ液をアルミナカラム(アルミナ量10g)に通した。トルエン溶液に4%アンモニア水30gを加え、1時間攪拌した後に水層を除去し、イオン交換水30gを加えてさらに1時間攪拌し、水層を除去した。有機層をメタノール220mLに滴下して30分間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン20gに溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量15g)を通して精製を行い、さらに再度アルミナカラム(アルミナ量30g)で精製し、回収したトルエン溶液をメタノール200mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させた。得られた共重合体の収量は189mgであった。共重合体において、化合物FとN, N'-ビス(4-プロモフェニル)-N, N'-ビス(4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミンに対応する繰り返し単位の比は10:90である。この共重合体を高分子化合物3と呼ぶ。

高分子化合物3のポリスチレン換算の数平均分子量は、 2.7×10^4 であり、重量平均分子量は 1.5×10^5 であった。

20 合成例14

<高分子化合物4の合成>

N, N'-ビス(4-プロモフェニル)-N, N'-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン(3.3g、4.8mmol)および2, 2'-ビピリジル(1.9g、12mmol)を脱水したテトラヒドロフラン132mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (3.3g、12mmol)加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら3.5時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水30mL/メタ

ノール 480 mL / イオン交換水 160 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 150 mL に溶解させた。その後、1 N 塩酸 120 g を加えて 3 時間攪拌し、水層を除去し、有機層に 25 % アンモニア水 140 mL を加え、3 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層を水 600 mL で 2 5 回洗浄した。有機層を二分割して、それぞれメタノール 600 mL に滴下し、1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた重合体（以後、高分子化合物 4 と呼ぶ）の収量は 3.26 g であった。ポリスチレン換算の平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.2 \times 10^5$ であった（移動相：THF）。

10

合成例 15

＜高分子化合物 5 の合成＞

N, N' -ビス（4-ブロモフェニル）-N, N' -ビス（4-tert-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル）-1, 4-フェニレンジアミン 11.1 g と 2, 2'-ビピリジル 5.6 g とを反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン（脱水溶媒）400 g を加えた。次に、この混合溶液に、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）10.0 g を加え、室温で 10 分間攪拌した後、60℃で 3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

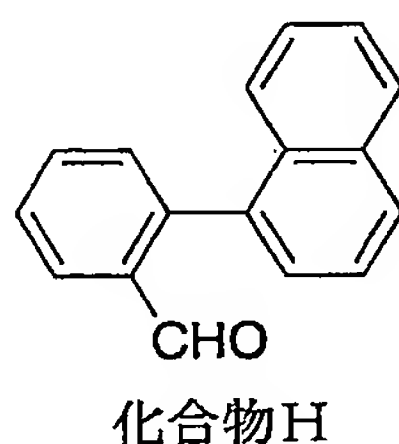
20 反応後、この反応溶液を冷却した後、この溶液に、25 % アンモニア水 50 mL / メタノール 200 mL / イオン交換水 200 mL 混合溶液をそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、トルエンに溶解した。このトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、このトルエン溶液を、アルミナを充填したカラムを通すことにより精製した。次に、このトルエン溶液を、約 1 25 規定塩酸水で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液を、約 3 % アンモニア水で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収、次に、このトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、このトルエン溶液を、メタノール中にそそぎ込み、再沈生成した。

次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体4.7 gを得た。この重合体を高分子化合物5と呼ぶ。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 6.7 \times 10^3$ 、 $M_w = 4.5 \times 10^4$ であった（移動相：テトラヒドロフラン）。

5

合成例16

（化合物Hの合成）



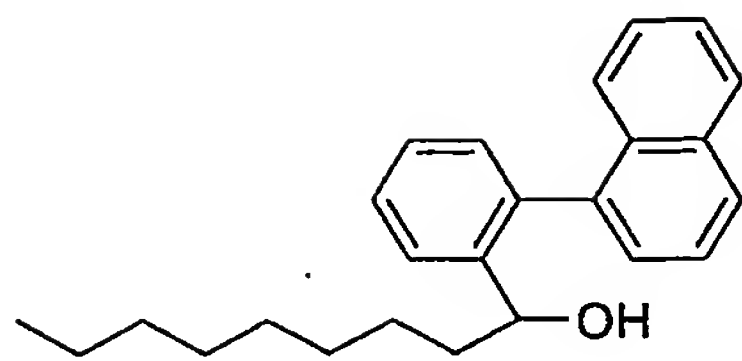
- 10 不活性雰囲気下、300 ml 三つ口フラスコに1-ナフタレンボロン酸5.00 g（29 mmol）、2-ブロモベンズアルデヒド6.46 g（35 mmol）、炭酸カリウム10.0 g（73 mmol）、トルエン36 ml、イオン交換水36 mlを入れ、室温で撹拌しつつ20分間アルゴンバブリングした。続いてテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム16.8 mg（0.15 mmol）を入れ、さらに室温で撹拌
- 15 しつつ10分間アルゴンバブリングした。100℃に昇温し、25時間反応させた。室温まで冷却後、トルエンで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。トルエン：シクロヘキサン＝1：2混合溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムで生成することにより、化合物H 5.18 g（収率86%）を白色結晶として得た。

$^1\text{H-NMR}$ （300 MHz / CDCl_3 ）：

- 20 δ 7.39～7.62 (m, 5H)、7.70 (m, 2H)、7.94 (d, 2H)、8.12 (dd, 2H)、9.63 (s, 1H)
- MS (APCI (+)) : $(M+H)^+$ 233

合成例17

- 25 （化合物Iの合成）

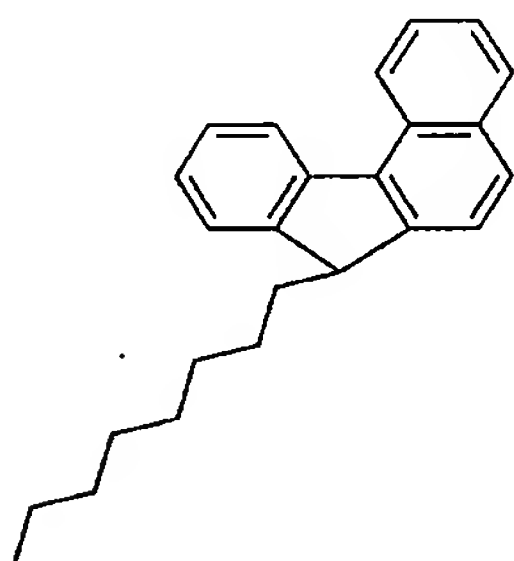


化合物 I

不活性雰囲気下で300mlの三口フラスコに化合物H 8.00g (34.4mmol) と脱水THF 46mlを入れ、 -78°C まで冷却した。続いてn-オクチルマグネシウムブロミド (1.0mol/l THF溶液) 52mlを30分かけて滴下した。滴下終了後 0°C まで昇温し、1時間攪拌後、室温まで昇温して45分間攪拌した。氷浴して1N塩酸20mlを加えて反応を終了させ、酢酸エチルで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後トルエン：ヘキサン=10：1混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物I 7.64g (収率64%) を淡黄色のオイルとして得た。HPLC測定では2本のピークが見られたが、LC-MS測定では同一の質量数であることから、異性体の混合物であると判断した。

合成例 18

(化合物Jの合成)



化合物 J

不活性雰囲気下、500ml三口フラスコに化合物I (異性体の混合物) 5.00g (14.4mmol) と脱水ジクロロメタン74mlを入れ、室温で攪拌、溶解させた。続いて、三フッ化ホウ素のエーテラート錯体を室温で1時間かけて滴下し、滴下終了後室温で4時間攪拌した。攪拌しながらエタノール125mlをゆっくりと加え、発熱がおさまったらクロロホルムで有機層を抽出、2回水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥

した。溶媒を留去後、ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物J 3.22 g (収率68%) を無色のオイルとして得た。

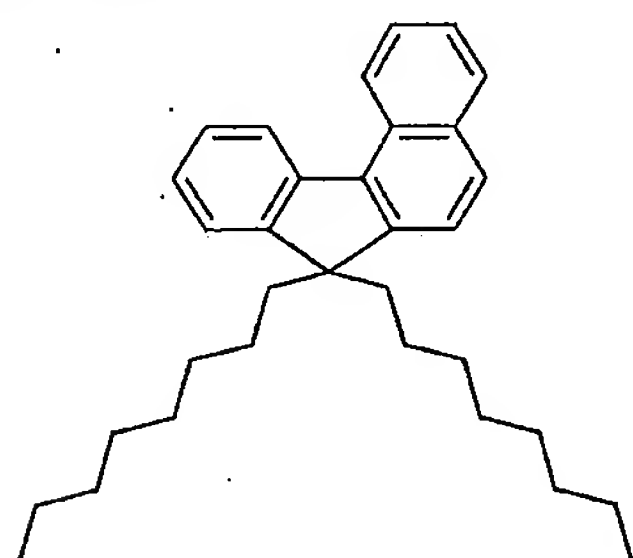
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.90 (t, 3H)、1.03~1.26 (m, 14H)、2.13 (m, 2H)
 5)、4.05 (t, 1H)、7.35 (dd, 1H)、7.46~7.50 (m, 2H)
)、7.59~7.65 (m, 3H)、7.82 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)
 、8.35 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 329

10 合成例19

(化合物Kの合成)



化合物K

不活性雰囲気下200 ml 三つ口フラスコにイオン交換水20 ml をいれ、撹拌しながら水酸化ナトリウム18.9 g (0.47 mol) を少量ずつ加え、溶解させた。水
 15 溶液が室温まで冷却した後、トルエン20 ml、化合物J 5.17 g (15.7 mmol)
)、臭化トリブチルアンモニウム1.52 g (4.72 mmol) を加え、50℃に昇
 温した。臭化n-オクチルを滴下し、滴下終了後50℃で9時間反応させた。反応終了
 20 後トルエンで有機層を抽出し、2回水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展
 開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物K 5.13 g (収率74
 %) を黄色のオイルとして得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

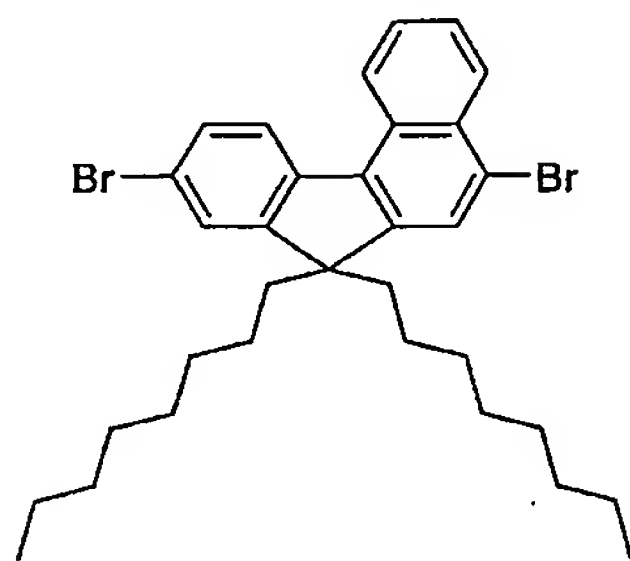
δ 0.52 (m, 2H)、0.79 (t, 6H)、1.00~1.20 (m, 22H)
)、2.05 (t, 4H)、7.34 (d, 1H)、7.40~7.53 (m, 2H)

、7.63 (m, 3H)、7.83 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)、8.31 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)) : (M+H)⁺ 441

5 合成例 20

(化合物Lの合成)



化合物L

空気雰囲気下、50 ml の三口フラスコに化合物K 4.00 g (9.08 mmol) と酢酸：ジクロロメタン=1：1混合溶媒 57 ml を入れ、室温で攪拌、溶解させた。続いて三臭化ベンジルトリメチルアンモニウム 7.79 g (20.0 mmol) を加えて攪拌しつつ、塩化亜鉛を三臭化ベンジルトリメチルアンモニウムが完溶するまで加えた。室温で20時間攪拌後、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液 10 ml を加えて反応を停止し、クロロホルムで有機層を抽出、炭酸カリウム水溶液で2回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展開溶媒とするフラッシュカラムで2回精製した後、エタノール：ヘキサン=1：1、続いて10：1混合溶媒で再結晶することにより、化合物L 4.13 g (収率76%) を白色結晶として得た。

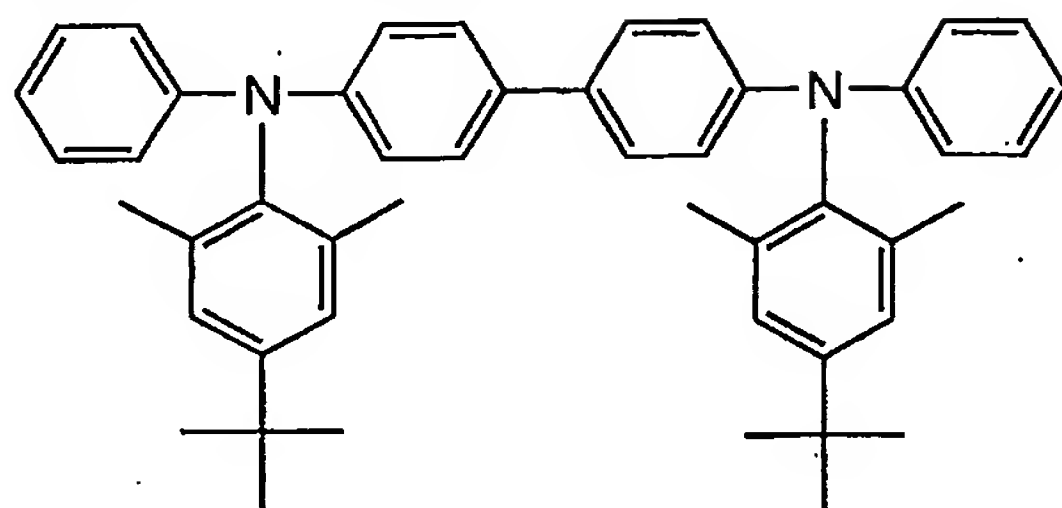
¹H-NMR (300 MHz / CDCl₃) :

δ 0.60 (m, 2H)、0.91 (t, 6H)、1.01~1.38 (m, 22H)、2.09 (t, 4H)、7.62~7.75 (m, 3H)、7.89 (s, 1H)、8.20 (d, 1H)、8.47 (d, 1H)、8.72 (d, 1H)

MS (APPI (+)) : (M+H)⁺ 598

合成例 21

<N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジンの合成>



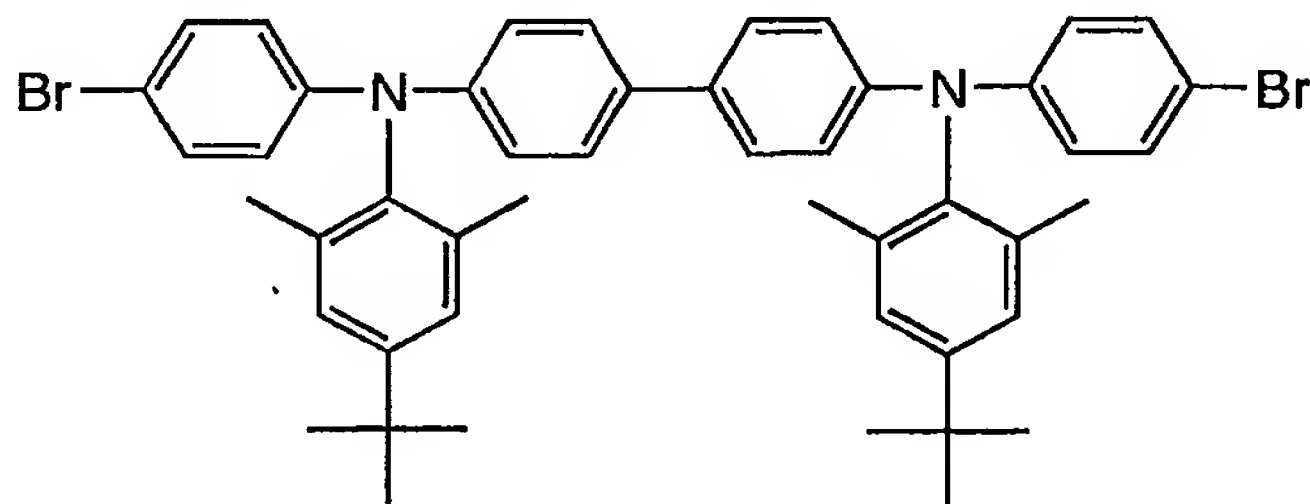
- 5 不活性雰囲気下で、300mlの3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン1660mlを入れ、N, N' -ジフェニルベンジジン275.0g、4-t-ブチル-2, 6-ジメチルプロモベンゼン449.0gを加えた。続いてトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム7.48g、t-ブトキシナトリウム196.4g、を加えた後、トリ(t-ブチル)ホスフィン5.0gを加えた。その後、105℃で7時間反応させた。
- 10 。

反応液にトルエン2000mlを加え、セライト濾過し、濾液を水1000mlで3回洗浄した後、700mlまで濃縮した。これにトルエン/メタノール(1:1)溶液1600mlを加え、析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した。白色の固体479.4gを得た。

15

合成例22

<N, N' - -ビス(4-プロモフェニル) -N, N' -ビス(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジンの合成>



- 20 不活性雰囲気下で、クロロホルム4730gに、上記N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル) -ベンジジン472.8gを

溶解した後、遮光および氷浴下でN-ブロモスクシンイミド281.8gを12分割で1時間かけて仕込み、3時間反応させた。

クロロホルム1439mlを反応液に加え、濾過し、濾液のクロロホルム溶液を5%チオ硫酸ナトリウム2159mlで洗浄し、トルエンを溶媒留去して白色結晶を得た。

- 5 得られた白色結晶をトルエン/エタノールで再結晶し、白色結晶678.7gを得た。

合成例23

<高分子発光体6の合成>

- 化合物L(8.0g)、および2,2'-ビピリジル(5.9g)を脱水したテトラ
- 10 ヒドロフラン300mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0){Ni(COD)₂}(10.4g、0.038mol)に加え、5時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水40mL/メタノール300mL/イオン交換水300mL混合溶液中に滴下して
- 15 30分間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して風乾した。その後、トルエン400mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、1N塩酸約300mLを加えて3時間攪拌し、水層を除去し、有機層に4%アンモニア水約300mLを加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。有機層にイオン交換水約300mLを加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層にメタノール約100mLを滴下して1
- 20 時間攪拌し、続いて静置した後、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン100mLに溶解して、メタノール約200mLに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共重合体の収量は4.1gであった(以後、高分子化合物6と呼ぶ)。高分子化合物1のポリスチレン換算の平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.5 \times 10^5$ 、 $M_w = 2.7 \times 10^5$ であった(移動
- 25 相:テトラヒドロフラン)。

合成例23

<高分子化合物7の合成>

化合物L (5.25 g)、N, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-ベンジジン (3.06 g) および2, 2'-ビピリジル (5.3 g) を脱水したテトラヒドロフラン226 mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、
5 ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) $\{Ni(COD)_2\}$ (9.30 g) 加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約25℃)まで冷却し、25%アンモニア水45 mL/メタノール約230 mL/イオン交換水約230 mL混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン400 mLに溶解させてからろ過を行い、
10 ろ液をアルミナカラムを通して精製し、5.2%塩酸水約400 mLを加え、3時間攪拌した後に水層を除去した。次に4%アンモニア水約400 mLを加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。さらに有機層にイオン交換水約400 mLを加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層にトルエン80 mLを加え、デカンテーションで析出した沈殿物を捕集し、トルエン200 mLに溶かした後、これをメタノール約600 mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共
15 重合体(以後、高分子化合物7と呼ぶ)の収量は4.25 gであった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 2.5 \times 10^4$ 、 $M_w = 8.0 \times 10^5$ であった(移動相:テトラヒドロフラン)。

20 実施例1

スパッタ法により150 nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸の溶液(バイエル社、Baytron P)を用いてスピコートにより70 nmの厚みで成膜して、ホットプレート上200℃で10分間乾燥した。次に、高分子化合物2が1.5 wt%となるように調製した
25 トルエン溶液を用いてスピコートにより1400 rpmの回転速度で成膜した。さらに、これを窒素雰囲気下200℃で10分間加熱した後、トルエンで可溶分をリンスし、約10 nmの厚さの層(L)を得た。次に、高分子化合物2と高分子化合物1の25:75(重量比)混合物が1.5 wt%となるように調製したトルエン溶液を用いてス

ピンコートにより 1 4 0 0 r p m の回転速度で成膜して、発光層を形成した。さらに、これを減圧下 9 0 ° C で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 1 n m を蒸着し、陰極として、カルシウムを約 5 n m 、次いでアルミニウムを約 1 0 0 n m 蒸着して、E L 素子を作製した。なお真空度が、 1×10^{-4} P a 以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。

得られた素子に電圧を印加することにより、4 6 0 n m にピークを有する E L 発光が得られた。1 m A の定電流駆動時、初期輝度は 5 0 4 c d / m ² であり、輝度の減衰を測定したところ輝度が半減したのは試験開始から 1 7 7 時間後であった。

(下式に従い初期輝度 1 0 0 c d / m ² に換算した半減寿命：8 9 2 時間)

10 半減寿命 \propto (初期輝度)⁻¹

(有機EL材料とディスプレイ、シーエムシー刊(2001年)107ページ)

実施例 2

スパッタ法により 1 5 0 n m の厚みで I T O 膜を付けたガラス基板に、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルホン酸の溶液（バイエル社、B a y t r o n P）を用いてスピンコートにより 7 0 n m の厚みで成膜して、ホットプレート上 2 0 0 ° C で 1 0 分間乾燥した。次に、高分子化合物 3 が 0 . 1 7 5 w t % となるように調製したトルエン溶液を用いてスピンコートにより 1 4 0 0 r p m の回転速度で成膜した。さらに、これを窒素雰囲気下 2 0 0 ° C で 1 0 分間加熱した後、約 7 0 n m の厚さの層（L）を得た。次に、高分子化合物 2 と高分子化合物 1 の 2 5 : 7 5 （重量比）混合物が 0 . 7 5 w t % となるように調製したトルエン溶液を用いてスピンコートにより 5 0 0 r p m の回転速度で成膜して発光層を形成した。さらに、これを減圧下 9 0 ° C で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 1 n m を蒸着し、陰極として、カルシウムを約 5 n m 、次いでアルミニウムを約 1 0 0 n m 蒸着して、E L 素子を作製した。なお真空度が、 1×10^{-4} P a 以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。

得られた素子に電圧を印加することにより、4 6 0 n m にピークを有する E L 発光が得られた。1 m A の定電流駆動時、初期輝度は 5 6 5 c d / m ² であり、輝度の減衰を測定したところ輝度が半減したのは試験開始から 7 5 時間後であった。

(初期輝度 100 cd/m^2 のときに換算した半減寿命 : 424 時間)

実施例 3

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、高分子化合物
5 5 が $1.0 \text{ wt} \%$ となるように調製したトルエン溶液を用いてスピンコートにより 500 rpm の回転速度で成膜した。さらに、これを窒素雰囲気下 200°C で 10 分間加熱した後、約 40 nm の厚さの層 (L) を得た。次に、高分子化合物 6 と高分子化合物 7 の $50 : 50$ (重量比) 混合物が $1.0 \text{ wt} \%$ となるように調製したトルエン溶液を用いてスピンコートにより 700 rpm の回転速度で成膜して発光層を形成した。さらに
10 、これを減圧下 90°C で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 1 nm を蒸着し、陰極として、カルシウムを約 5 nm 、次いでアルミニウムを約 100 nm 蒸着して、EL 素子を作製した。なお真空度が、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。

得られた素子に電圧を印加することにより、 465 nm にピークを有する EL 発光が得
15 られた。 10 mA の定電流駆動時、初期輝度は 3810 cd/m^2 であり、輝度の減衰を測定したところ輝度が半減したのは試験開始から 1.65 時間後であった。

(初期輝度 1000 cd/m^2 のときに換算した半減寿命 : 6.3 時間)

比較例 1

20 スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、ポリ (エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸の溶液 (バイエル社、Baytron P) を用いてスピンコートにより 70 nm の厚みで成膜して、ホットプレート上 200°C で 10 分間乾燥した。次に、高分子化合物 2 と高分子化合物 1 の $25 : 75$ (重量比) 混合物が $1.5 \text{ wt} \%$ となるように調製したトルエン溶液を用いてスピンコートに
25 より 1400 rpm の回転速度で成膜して発光層を形成した。。さらに、これを減圧下 90°C で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 1 nm を蒸着し、陰極として、カルシウムを約 5 nm 、次いでアルミニウムを約 100 nm 蒸着して、EL 素子を作製した。なお真空度が、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。得られた

素子に電圧を印加することにより、460 nmにピークを有するEL発光が得られた。1 mAの定電流駆動時、初期輝度は422 cd/m²であり、輝度の減衰を測定したところ輝度が半減したのは試験開始から86時間後であった。

(初期輝度100 cd/m²のときに換算した半減寿命：363時間)

5

比較例 2

スパッタ法により150 nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸の溶液(バイエル社、Baytron P)を用いてスピコートにより70 nmの厚みで成膜して、ホットプレート上200℃で10分間乾燥した。次に、高分子化合物4が1.5 wt%となるように調製したトルエン溶液を用いてスピコートにより1400 rpmの回転速度で成膜した。さらに、これを窒素雰囲気下200℃で10分間加熱した後、トルエンで可溶分をリンスし、約10 nmの厚さの層を得た。次に、高分子化合物2と高分子化合物1の25:75(重量比)混合物が1.5 wt%となるように調製したトルエン溶液を用いてスピコートにより1400 rpmの回転速度で成膜して、発光層を形成した。さらに、これを減圧下90℃で1時間乾燥した後、フッ化リチウムを約1 nmを蒸着し、陰極として、カルシウムを約5 nm、次いでアルミニウムを約100 nm蒸着して、EL素子を作製した。なお真空度が、 1×10^{-4} Pa以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。得られた素子に電圧を印加することにより、460 nmにピークを有するEL発光が得られた。1 mAの定電流駆動時、初期輝度は507 cd/m²であり、輝度の減衰を測定したところ輝度が半減したのは試験開始から40時間後であった。

10
15
20

(初期輝度100 cd/m²に換算した半減寿命：203時間)

比較例 3

スパッタ法により150 nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、高分子化合物6と高分子化合物7の50:50(重量比)混合物が1.0 wt%となるように調製したトルエン溶液を用いてスピコートにより700 rpmの回転速度で成膜して発光層を形成した。さらに、これを減圧下90℃で1時間乾燥した後、フッ化リチウムを約1

25

nmを蒸着し、陰極として、カルシウムを約5 nm、次いでアルミニウムを約100 nm蒸着して、EL素子を作製した。なお真空度が、 1×10^{-4} Pa以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。

得られた素子に電圧を印加することにより、465 nmにピークを有するEL発光が得られた。10 mAの定電流駆動時、初期輝度は876 cd/m²であり、輝度の減衰を測定したところ輝度が半減したのは試験開始から0.035時間後であった。

(初期輝度1000 cd/m²のときに換算した半減寿命：0.03時間)

実施例1～3の素子は比較例1～3の素子に比べて初期輝度100 cd/m²または1000 cd/m²のときに換算した換算半減寿命が長い。

10

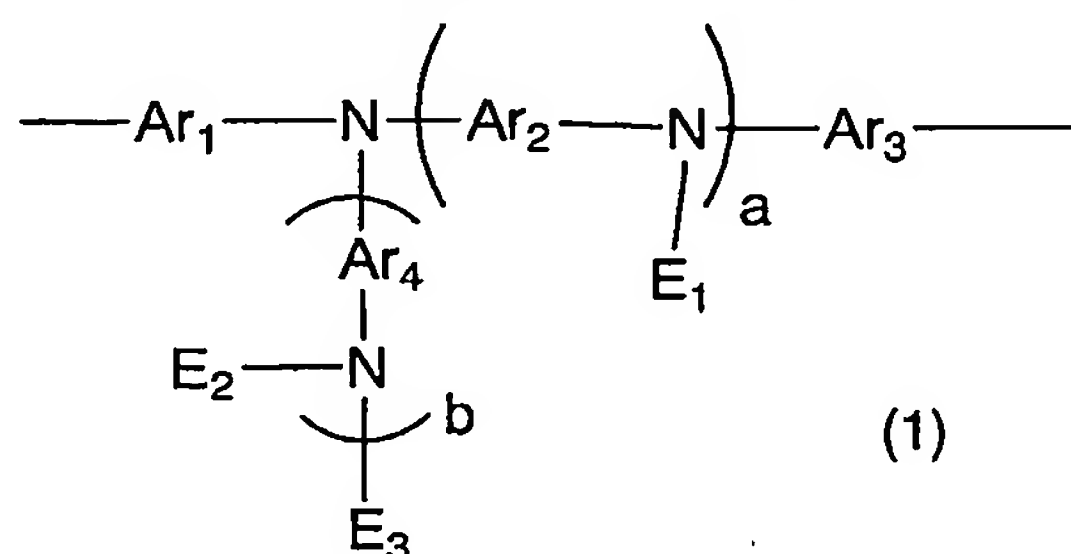
産業上の利用可能性

本発明の有機EL素子は、素子性能に優れる。したがって、該有機EL素子は、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

15

請求の範囲

1. 陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有し、該発光層と該陽極との間に、
 高分子化合物を含む層（L）を有し、該高分子化合物が下記式（1）で示される繰り返
 5 し単位を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。



- 〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 は、それぞれ独立にアリーレン基または2価
 の複素環基を表す。 E_1 、 E_2 および E_3 は、それぞれ独立に下記アリール基（A）また
 は複素環基（B）を表す。 a および b はそれぞれ独立に0または1を表し、 $0 \leq a + b$
 10 ≤ 1 である。〕

- アリール基（A）：アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリー
 ルオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリール
 アルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミ
 ノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環
 15 基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を3個以上有するアリール基。

- 複素環基（B）：アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリー
 ルオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールア
 ルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ
 20 基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基
 およびハロゲン原子から選ばれる置換基を1個以上有し、かつ該置換基の数と複素環の
 ヘテロ原子の数の和が3以上である1価の複素環基。〕

2. 高分子化合物を含む層（L）が、発光層に接していることを特徴とする請求項1
 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

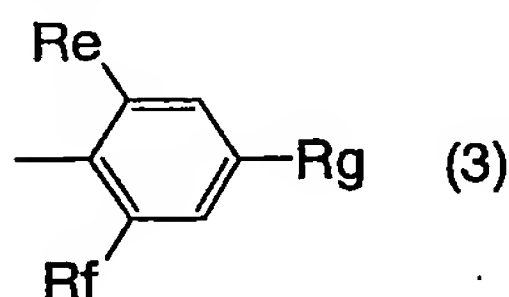
3. 高分子化合物を含む層（L）が、正孔注入・輸送層であることを特徴とする請

求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

4. 高分子化合物を含む層 (L) が、正孔注入・輸送層に接していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. アリール基 (A) が、置換基を 3 個以上有するフェニル基、置換基を 3 個以上有するナフチル基、または置換基を 3 個以上有するアントラセニル基であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

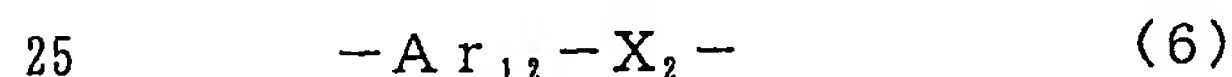
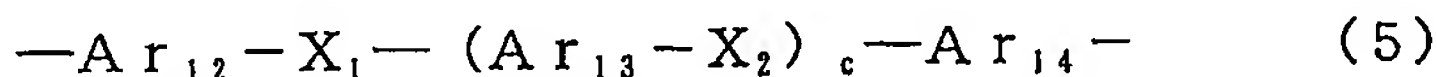
6. アリール基 (A) が下記式 (3) で示される基であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



10 [式中、Re、Rf および Rg は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基またはハロゲン原子を表す。]

15 7. 式 (3) において、Re および Rf がそれぞれ独立に、炭素数 3 以下のアルキル基、炭素数 3 以下のアルコキシ基、炭素数 3 以下のアルキルチオ基であり、かつ Rg が炭素数 3 ～ 20 のアルキル基、炭素数 3 ～ 20 のアルコキシ基または炭素数 3 ～ 20 のアルキルチオ基であることを特徴とする請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20 8. さらに、該高分子化合物が式 (1) で示される繰り返し単位以外に、下記式 (4)、式 (5)、式 (6) または式 (7) で示される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



- (式中、 Ar_{12} 、 Ar_{13} および Ar_{14} はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 X_1 は、 $-CR_2=CR_3-$ 、 $-C\equiv C-$ または $-(SiR_5R_6)_d-$ を示す。 X_2 は $-CR_2=CR_3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R_4)-$ 、または $-(SiR_5R_6)_d-$ を示す。 R_2 および R_3 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 R_4 、 R_5 および R_6 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を表す。 c は0～2の整数を表す。 d は1～12の整数を表す。 Ar_{13} 、 R_2 、 R_3 、 R_5 および R_6 がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。)
- 5 9. 高分子化合物が、分子内に少なくとも一つの重合可能な置換基を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 10 10. 請求項1～9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とする面状光源。
11. 請求項1～9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。
- 15 12. 請求項1～9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子をバックライトとすることを特徴とするドットマトリックス表示装置。
13. 請求項1～9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。